

# Entwicklung neuer TiC-Precursoren für den MOCVD-Prozess

## Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
- Dr. rer. nat. -

vorgelegt von

**M.Sc. Marlene Münch**

geboren in Paderborn

Institut für Anorganische Chemie  
der  
Universität Duisburg-Essen

2013





Die praktischen Durchführungen zu dieser Dissertation wurden im Zeitraum von September 2009 bis Dezember 2012 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Stephan Schulz am Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Tag der Disputation: 20. September 2013

1. Gutachter: Prof. Dr. Stephan Schulz
  2. Gutachter: Prof. Dr. Volker Buck
- Vorsitzender: PD Dr. Nils Hartmann



Für meine Familie, Andreas und Sandra

*„Zwei Dinge sind zu unserer Arbeit nötig:  
Unermüdliche Ausdauer und die Bereitschaft,  
etwas, in das man viel Zeit und Arbeit gesteckt hat,  
wieder wegzuwerfen.“*  
Albert Einstein



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>11</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>13</b>
1.1 Titancarbid . . . . .	13
1.2 Keramische Dünnschichten . . . . .	15
<b>2 Zielsetzung</b>	<b>17</b>
<b>3 Theoretischer Teil</b>	<b>19</b>
3.1 Grundlagen . . . . .	19
3.1.1 Chemische Gasphasenabscheidung . . . . .	19
3.1.2 Thermische CVD . . . . .	20
3.1.3 Metallorganische CVD . . . . .	25
3.1.4 Plasma-CVD . . . . .	28
3.2 Stand der Forschung . . . . .	33
3.2.1 TiC-Dünnschichten durch klassische CVD . . . . .	33
3.2.2 TiC-Schichten durch Plasma-CVD . . . . .	36
3.2.3 TiC-Schichten durch metallorganische CVD . . . . .	37
3.2.4 Organotitanverbindungen . . . . .	40
3.3 Precursorsynthese . . . . .	42
3.3.1 Tetraneopentyltitan . . . . .	43
3.3.2 Tetrakistrimethylsilylmethyltitan . . . . .	43
3.3.3 Pentamethylcyclopentadienyltitantrimethyl . . . . .	44
3.4 Precursorspezifische Eigenschaften der ausgewählten Verbindungen . . . . .	45

3.4.1	Stabilität bei Raumtemperatur . . . . .	45
3.4.2	Dampfdruck . . . . .	45
3.4.3	TGA/DSC-Untersuchungen . . . . .	45
3.5	Verwendete Reaktoren . . . . .	50
3.5.1	Cold-Wall Reaktor mit Glaskörper . . . . .	50
3.5.2	Cold-Wall Reaktor mit Metallkörper . . . . .	52
3.5.3	Induktiv geheizter Reaktor . . . . .	55
3.5.4	Plasmareaktor . . . . .	55
3.5.5	Hot-Wall Reaktor . . . . .	58
3.6	Ergebnisse der Abscheidereihen . . . . .	61
3.6.1	Vorversuche . . . . .	61
3.6.2	Atomare Zusammensetzung und Kristallinität der Beschichtungen . . . . .	63
3.6.3	Wachstumsgeschwindigkeit . . . . .	92
3.6.4	Morphologie der Beschichtungen . . . . .	98
3.6.5	Zersetzungsmechanismen . . . . .	107
3.6.6	Vergleich der Precursoren . . . . .	119
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>121</b>
4.1	Analysemethoden . . . . .	121
4.1.1	Rasterelektronenmikroskopie (REM) . . . . .	121
4.1.2	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) . . . . .	124
4.1.3	Pulverdiffraktometrie (XRD) . . . . .	126
4.1.4	Kernresonanzspektroskopie (NMR) . . . . .	129
4.1.5	Ramanspektroskopie . . . . .	132
4.1.6	Thermogravimetrische Analyse (TGA) . . . . .	136
4.1.7	Differenz Thermoanalyse (DTA) . . . . .	137
4.2	Analytik . . . . .	138
4.3	Arbeitstechniken . . . . .	139
4.4	Verwendete Chemikalien . . . . .	140
4.5	Präparative Arbeiten . . . . .	140
4.5.1	NpLi . . . . .	141
4.5.2	Np <sub>4</sub> Ti . . . . .	141

4.5.3	$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$ . . . . .	141
4.5.4	$\text{Cp}^*\text{H}$ . . . . .	142
4.5.5	$\text{Cp}^*\text{SiMe}_3$ . . . . .	142
4.5.6	$\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$ . . . . .	142
4.5.7	$\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$ . . . . .	143
4.6	MOCVD-Studien . . . . .	143
4.6.1	Vorversuche im Glasreaktor . . . . .	143
4.6.2	Cold-Wall Reaktor mit Metallkörper . . . . .	145
4.6.3	Induktionsanlage . . . . .	152
4.6.4	Plasmaanlage . . . . .	155
4.6.5	Hot-Wall Reaktor für NMR-Studien . . . . .	158
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>164</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>167</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>175</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>182</b>
<b>A</b>	<b>Publikationsliste</b>	<b>186</b>
<b>B</b>	<b>Lebenslauf</b>	<b>187</b>
<b>C</b>	<b>Erklärung</b>	<b>188</b>
<b>D</b>	<b>Danksagung</b>	<b>189</b>





# Abkürzungsverzeichnis

AES	Atomemissionsspektrometrie
APCVD	Atmospheric Pressure CVD, Normaldruck CVD
bipy	2,2'-bipyridin
BSE	Backscattered Electrons, Rückstreuelektronen
CCD	Charge-coupled Device, ladungsgekoppeltes Bauelement
ccm	Kubikzentimeter (cm <sup>3</sup> )
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
CVD	Chemical Vapor Deposition, Chemische Gasphasenabscheidung
DSC	Differential Scanning Calorimetry, Dynamische Differenzkalorimetrie
EDX	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EPMA	Electron Probe Micro-Analyzer, Elektronenstrahlmikrosonde
ERD	Elastic Recoil Detection, Elastische Rückstreuanalyse
FID	Free Induction Decay, Induzierte Magnetisierung
FT-NMR	Puls-Fourier-Transform-NMR
GC	Gaschromatographie
h	Stunde
HF	Hochfrequenz
LPCVD	Low Pressure CVD, Unterdruck CVD
Me	Methyl
min	Minute

---

ml .....	Milliliter
MOCVD .....	Metal Organic CVD, Metallorganische CVD
MS .....	Massenspektroskopie
NMR .....	Nuclear Magnetic Resonance, Kernspinresonanzspektroskopie
Np .....	Neopentyl
PE .....	Primärelektronenstrahl
PECVD .....	Plasma Enhanced CVD, Plasmainduzierte CVD
PVD .....	Physical Vapor Deposition, Physikalische Gasphasenabscheidung
R .....	organischer Rest
sccm .....	Standard-Kubikzentimeter; 1 sccm entspricht bei 1013 mbar 1 ccm/min Gasvolumen
SE .....	Sekundärelektronen
SIMS .....	Secondary Ion Mass Spectrometry, Sekundärionen Massenspektrometrie
TEM .....	Transmission Electron Microscopy, Transmissionselektronenmikroskopie
TiC .....	Titancarbid
TMS .....	Trimethylsilyl
X .....	Halogen
XPS .....	X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Photoemissionspektroskopie

# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Titancarbid

Titancarbid ( $\text{TiC}$ ) zählt zu den metallischen Hartstoffen, welche sich durch eine hohe Härte sowie sehr hohe Schmelzpunkte auszeichnen. Im Gegensatz zu den nichtmetallischen Hartstoffen zeigen die Verbindungen der metallischen Hartstoffe Eigenschaften wie gute Wärme- und elektrische Leitfähigkeit.<sup>[1–3]</sup> Aufgrund dieser Eigenschaften wurde das  $\text{TiC}$  intensiv untersucht.<sup>[4–10]</sup>

Titancarbid wird seit etwa 1930 als technischer Hartstoff sowohl als Bestandteil in Verbundwerkstoffen, wie auch als Legierungsbestandteil in Hartmetalllegierungen verwendet. Für diese Formen der Verwendung ist es von Vorteil, dass  $\text{TiC}$  eine vollständige Mischbarkeit mit isotypen Monocarbiden anderer Metalle aufweist. Zusätzlich von technischem Interesse ist die Korrosionsbeständigkeit gegen Säuren oder Basen und eine hohe Eigenhärte des  $\text{TiC}$ .<sup>[11–13]</sup>

Zur Herstellung von Titancarbid gibt es verschiedene Ansätze. Für die technische Darstellung von  $\text{TiC}$ -Bulkmaterial werden unterschiedliche Prozesse angewendet, bei denen es sich fast immer um Feststoffreaktionen handelt. Hierbei werden Mischungen aus Titandioxid mit elementarem Kohlenstoff, Titan-Metall mit elementarem Kohlenstoff oder Titandioxid gleichzeitig mit Titan und Kohlenstoff bei Temperaturen über 2000 °C erhitzt, gezündet oder geschmolzen.<sup>[14–17]</sup> Alternativ kann eine Hilfsmetalltechnik verwendet

werden, bei der sauerstoff- und stickstoffarme Verbindungen erhalten werden. Hierzu werden beispielsweise Ferrolegierungen wie Ferrotitan verwendet, welche mit Koks aufgeschmolzen werden und nach vollendeter Reaktion mit Salzsäure herausgelöst werden können.<sup>[18]</sup> Elementares Titan kann zur TiC-Erzeugung auch mit kohlenstoffhaltigen Gasen umgesetzt werden.<sup>[19,20]</sup> Micropartikuläres TiC kann aus der Gasphase hergestellt werden. Dabei werden Titan-tetrachlorid und Methan in Anwesenheit von Wasserstoff bei ca. 3000 °C im Wasserstoff-Plasmabrenner umgesetzt, wobei feine Carbid-Partikel mit etwas elementarem Kohlenstoff erhalten werden.<sup>[1,11,14,21,22]</sup>

Auf die Herstellung von TiC als Beschichtung aus der Gasphase wird in Abschnitt 1.2 eingegangen. TiC-Whisker können ebenfalls aus der Gasphase erhalten werden, indem Titan-tetrachlorid und Methan metallkatalysiert (Ni, Pd oder Pt) bei Temperaturen zwischen 1100 und 1500 °C umgesetzt werden.<sup>[23]</sup>

Bei der technischen Verwendung von TiC nutzt man in der Regel vorwiegend dessen gute chemische Beständigkeit, hohe Härte und Temperaturbeständigkeit aus. Von Nachteil ist eine ebenfalls hohe Sprödigkeit des Materials,<sup>[24–26]</sup> weswegen man sich bei der Verwendung verschiedener Tricks bedient. Entweder wird das Carbid mit einem „Bindemetall“ wie beispielsweise Kobalt gesintert, um sogenannte Hartmetalle herzustellen. Diese verfügen durch das zähe metallische Netzwerk und die spröden Hartstoffkristallite über eine ausreichend hohe Härte bei verminderter Gesamtsprödigkeit. Hartmetalle werden zur Herstellung von Werkzeugen für die Metallbearbeitung oder für Schleifwerkzeuge genutzt.<sup>[1,11,27]</sup>

Alternativ zur Verwendung als Bestandteil in Hartmetallen kann man die Sprödigkeit stark herabsetzen, indem man TiC als dünne Oberflächenbeschichtung (ca. 20 µm) aufbringt. Auf diese Art können darunterliegende Materialien vor Belastung und Abrieb geschützt werden, ohne dass die spröden Eigenschaften des Hartstoffes zum Tragen kommen.<sup>[28]</sup> Zur Anwendung kommt dieses Verfahren beispielsweise als Schutz von Schneid- oder Ziehwerkzeugen aus weniger beständigen Materialien. Werkzeuge aus Hartmetallen wären für diese Anwendungen in der Regel zu teuer. TiC-beschichtete Fadenführer für die Textilindustrie schützen nicht nur vor Verschleißbean-

spruchung, sondern verhindern im Vergleich zu den alternativ verwendeten Keramiken aufgrund ihrer elektrischen Leitfähigkeit Aufladungseffekte.<sup>[1,27]</sup>

Folglich ist TiC nicht nur als Bulkmaterial, sondern vor allem auch als keramische Dünnschicht interessant, wie im folgenden Abschnitt 1.2 näher erläutert wird.

## 1.2 Keramische Dünnschichten

Keramische Dünnschichten sind aufgrund ihrer Eigenschaften wie Härte, Temperatur- und chemischer Beständigkeit als Schutzbeschichtungen von Bedeutung.<sup>[1,27,29]</sup> TiC vereint die genannten keramischen Eigenschaften mit elektrischer Leitfähigkeit. In Abhängigkeit von der Beschaffenheit der Mikrostruktur ist diese mehr oder weniger ausgeprägt.<sup>[4]</sup> Mögliche Anwendungen finden sich folglich nicht nur in der bereits etablierten Schutzbeschichtung von Werkzeugen, sondern es öffnet sich ein weites Anwendungsfeld in den Bereichen von elektronischen Bauteilen unter korrosiven Einflüssen (beispielsweise in Batterien oder Brennstoffzellen).<sup>[30–32]</sup>

Die Herstellung solcher dünner Schichten kann über die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) erreicht werden, wofür es verschiedene Ansätze gibt. Der klassische Weg geht von Titan-tetrachlorid ( $\text{TiCl}_4$ ) im Gemisch mit einem Kohlenwasserstoff ( $\text{C}_n\text{H}_m$ ) oder Tetrachlorkohlenstoff ( $\text{CCl}_4$ ) und Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) aus.<sup>[29]</sup> Einschränkungen dieses Verfahrens finden sich in der möglichen Auswahl der zu beschichtenden Substratmaterialien, da diese den extremen Temperaturbedingungen der Abscheidung standhalten können müssen. Sie finden bei mindestens 850 °C,<sup>[33]</sup> meist jedoch deutlich über 1000 °C statt.<sup>[34–37]</sup> Zudem entsteht als Nebenprodukt korrosive Salzsäure, welche hohe Ansprüche an die Korrosionsbeständigkeit der Abscheideanlagen sowie die zu beschichtenden Substrate stellt.

Alternativ zum  $\text{TiCl}_4$  können Titanalkyle als metallorganische *Single-Source-Precursoren* verwendet werden.<sup>[36,38]</sup> Diese bieten aufgrund der enthaltenen labilen Titan-Kohlenstoff-Verbindungen den Vorteil deutlich niedrigerer Zersetzungstemperaturen. Als Nebenprodukte entstehen hier lediglich Kohlenwasserstoffe ohne korrodierende Eigenschaften.

Die in einem CVD-Prozess verwendeten Precursoren müssen über spezielle Eigenschaften verfügen. Einerseits müssen sie auch über einen längeren Zeitraum lagerfähig und unzersetzt in die Gasphase überführbar sein, andererseits sollten sie sich bei möglichst tiefen Temperaturen kontrolliert zersetzen. Hierbei ist die Aufklärung der Zersetzungsmechanismen von größter Bedeutung, um Verbindungen mit idealer Struktur zu finden. Die Untersuchung der Reaktionsmechanismen von der metallorganischen Ausgangsverbindung zur Titancarbid-Schicht ist ein weitgehend unerforschtes Thema. Lediglich für die Verbindung Tetraneopentyltitan konnten Girolami *et al.*<sup>[37,39,40]</sup> sowie Wu *et al.*<sup>[41,42]</sup> umfangreiche Erkenntnisse über die Zersetzungsreaktionen erringen. Die in ihrem Zersetzungsmechanismus intensiv untersuchte Verbindung liefert je nach Abscheidebedingungen bei Temperaturen ab 150 °C amorphe Titancarbidbeschichtungen. Persis *et al.*<sup>[34]</sup> haben theoretische Berechnungen zur Aufklärung des Gasphasenmechanismus von heterogenen Gasgemischen ( $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{H}_2$  und verschiedene Kohlenwasserstoffe) durchgeführt.

# Kapitel 2

## Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, metallorganische Precursoren für die chemische Gasphasenabscheidung von TiC-Filmen zu untersuchen. Hierzu sollte zunächst ein literaturbekannter TiC-Precursor (Tetraneopentyltitan,  $\text{TiNp}_4$ )<sup>[37,39–43]</sup> synthetisiert und in verschiedenen CVD-Anlagen untersucht werden, die teilweise eigens für diese Anwendung zu konstruieren waren. Dadurch sollten Vergleichsmöglichkeiten für weitere, neue Precursoren geschaffen werden.

Die Wahl der metallorganischen Verbindungen sollte sich daran orientieren, die notwendigen Vorraussetzungen für Precursoren zu erfüllen. Hierzu gehören im Wesentlichen eine gute Verdampfbarkeit, um den Precursor in die Gasphase überführen zu können, und die vollständige Zersetzung bei moderaten Temperaturen unter Bildung des Zielmaterials.

Im Anschluss an die Synthese waren Untersuchungen zu den thermochemischen Eigenschaften der Precursoren vorgesehen. Von besonderer Bedeutung sind dabei Studien zu ihrer Stabilität unter Normalbedingungen sowie zu ihrem Dampfdruck. Untersuchungen in den verschiedenen Reaktoren sollten schließlich die Anwendungstauglichkeit feststellen. Hierzu war sowohl die Anwendung der rein thermischen CVD wie auch der Plasma-CVD geplant.

Als Reaktoren sollten Kaltwandreaktoren mit minimiertem Reaktorvolumen verwendet werden, um die notwendige Precusormenge so gering wie möglich zu halten. Dies war erforderlich, da die metallorganischen Verbin-

## 2. Zielsetzung

---

dungen aus Zeit- und Kostengründen zunächst nur in kleinem Maßstab synthetisiert wurden. Außerdem sollte die Zuleitungsstrecke für den Precursor möglichst kurz gehalten sein, um den Precursorfluss nicht durch Adsorption an den Zuleitungswänden zu verringern.

Als weiterer Teil der Arbeit sollten Untersuchungen des Zersetzungsmechanismus der metallorganischen Verbindungen durchgeführt werden. Dazu gehörte die Ermittlung von TGA/DSC-Ergebnissen, Schmelz-/Zersetzungstemperaturbestimmungen und eine kombinierte CVD-NMR-Untersuchung.



# Kapitel 3

## Theoretischer Teil

### 3.1 Grundlagen

#### 3.1.1 Chemische Gasphasenabscheidung

Eine der ersten Anwendungen von Abscheidungsverfahren sind prähistorische Kunstwerke an Höhlenwänden, welche mit kondensiertem Ruß aus unvollständiger Holzverbrennung gezeichnet wurden. Als erster kommerzieller Einsatz von Depositionsverfahren wurde Kohlenstoff als Farbpigment produziert, indem er aus der Gasphase abgeschieden wurde.<sup>[44]</sup> Da weitere Anwendungen folgten, wurden die Abscheidungsverfahren den neuen Anforderungen entsprechend optimiert und verbessert.<sup>[45,46]</sup>

Bei den Gasphasenabscheidungen handelt es sich um Verfahren, bei denen aus der Gasphase ein Feststofffilm abgeschieden wird. Man unterscheidet zwischen der physikalischen (PVD) und der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD). Während bei der PVD kein Unterschied in der chemischen Zusammensetzung der Gasphasenspezies (Precursor) und des abgeschiedenen Filmmaterials besteht, differieren die Zusammensetzungen von Gasphase und abgeschiedenem Feststoff bei der CVD. Im Verlauf der CVD-Filmbildung findet eine Oberflächenreaktion statt, wobei der feste Film sowie gasförmige Nebenprodukte entstehen.<sup>[47]</sup>

CVD-Prozesse unterscheidet man zudem nach verschiedenen weiteren Aspekten. Während im CVD-Prozess typischerweise anorganische Precursor-

ren wie Metallhalogenide und -hydride verwendet werden, ist im MOCVD-Prozess (*metal organic chemical vapor deposition*) die zu zersetzende Verbindung (Precursor) eine metallorganische Verbindung, also ein Molekül mit Metall-Kohlenstoff (M-C)-Bindung. Weitere Details zu diesem Verfahren sind im Abschnitt 3.1.3 vorgestellt.

Zudem werden CVD-Prozesse nach der Art der Energiezufuhr für die chemische Zersetzung unterschieden. Neben der thermischen CVD (Abschnitt 3.1.2) ist die PECVD (Plasma Enhanced CVD, Abschnitt 3.1.4) und die Photo-CVD wichtig. Mittels Plasma kann der Precursor bei sehr viel niedrigeren Temperaturen zerlegt werden, als bei rein thermischer Zersetzung. Bei der Photo-CVD wird die Zersetzung durch elektromagnetische Strahlung unterstützt.

CVD-Prozesse können bei unterschiedlichen Druckverhältnissen durchgeführt werden, so dass man zwischen LPCVD (Low Pressure CVD) und APCVD (Atmospheric Pressure CVD) differenziert. Aus Sicherheitsgründen verwendet man aufgrund der oft giftigen Prozessgase eher ein Unterdruckverfahren, obwohl bei atmosphärischem Druck der technische Aufwand verringert wäre, da auf Vakuumanlagen verzichtet werden könnte. Neben dem Sicherheitsaspekt entscheidet aber auch das Depositionsverhalten des Precursors über den gewählten Druck.<sup>[45,48]</sup>

#### 3.1.2 Thermische CVD

Die thermische CVD ist eine relativ einfache Umsetzung des CVD-Verfahrens, bei dem auch größere Substrate (Wafer) durch thermische Zersetzung beschichtet werden können. Man unterscheidet zwei grundlegend verschiedene Aufbauten, bei denen das Substrat auf unterschiedliche Arten beheizt wird. Diese werden im Weiteren beschrieben.

Zur Erzeugung keramischer Dünnschichten werden als Precursoren klassischerweise Elementhalogenide oder -hydride mit Kohlenstoff- oder Stickstoffquellen wie Kohlenwasserstoffen, Ammoniak oder Aminen kombiniert.<sup>[1]</sup>

### Reaktionen beim CVD-Prozess

Während des CVD-Prozesses wird der in die Gasphase überführte Precursor durch chemische Reaktionen in einen festen Materialfilm, sowie gasförmige Nebenprodukte umgewandelt. Dies geschieht in Form verschiedener Teilreaktionen und Vorgänge, wie Abbildungen 3.1 und 3.2 illustrieren. Der Precursor, welcher im Gasstrom über das beheizte Substrat geleitet wird, erreicht durch Konvektion im Reaktor die *Boundary Layer* und diffundiert durch diese hindurch an die Oberfläche. Dort erfolgt die Adsorption. Durch den thermischen Einfluss finden chemische Reaktionen statt, in deren Folge der Precursor zu festem Beschichtungsmaterial und gasförmigen Nebenprodukten zersetzt wird. Die gasförmigen Produkte desorbiert und diffundieren zurück in den Trägergasstrom. Die verbleibenden, filmbildenden Anteile des Precursors tragen unter Oberflächendiffusion zum Insel- oder Stufenwachstum der Beschichtung bei. [49–51]

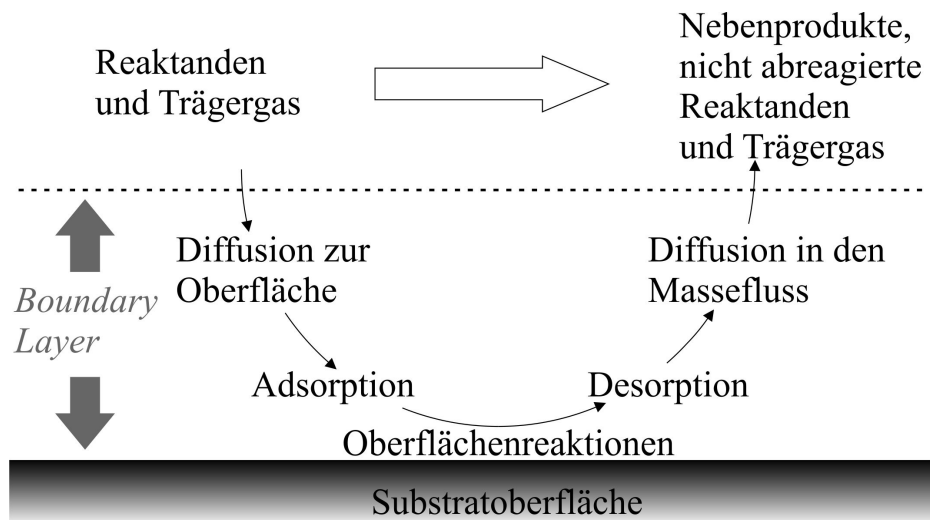


Abbildung 3.1: Bei der CVD ablaufende Gasphasenprozesse an der Substratoberfläche

Zur Ausbildung einer *Boundary Layer* kommt es, da bei laminarer Strömung entlang einer statischen Grenzfläche die Geschwindigkeit mit Annäherung an die Grenzfläche abnimmt. An der Grenzfläche selbst hat die Geschwindigkeit den Wert 0. Dies wird in Abbildung 3.3 veranschaulicht. [49,51]

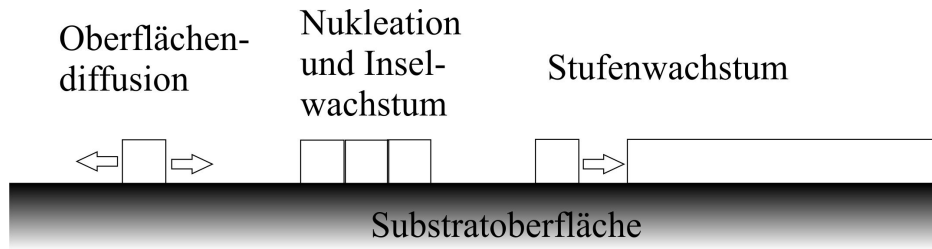


Abbildung 3.2: Oberflächenprozesse bei der CVD

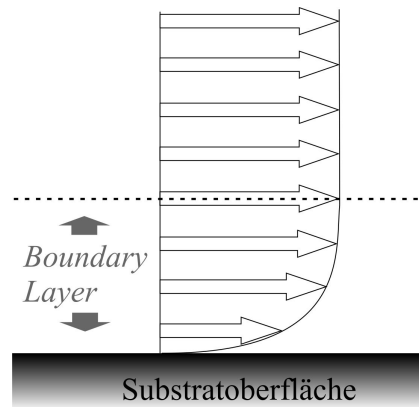


Abbildung 3.3: Ausbildung der Boundary Layer aufgrund der unterschiedlichen Geschwindigkeiten im Gasstrom und an der Oberfläche, die Länge der Pfeile steht für die Geschwindigkeit

Neben den genannten Vorgängen, die den idealisierten Prozess beschreiben, sind zudem auch immer unerwünschte Effekte möglich. So können beispielsweise schon im Gasstrom Zersetzungs- oder auch Kondensationsreaktionen an der Reaktorwand stattfinden. Während an der Wand zersetzter Precursor dem System einfach entzogen wird, verursachen in der Gasphase entstandene Feststoffpartikel unerwünschte Schichtrauheiten und inhomogene Beschichtungen (Partikelbildung). Außerdem können bereits an der Oberfläche adsorbierte Precursormoleküle noch vor der Zersetzung wieder desorbieren. All diese Nebenreaktionen können nicht immer vollständig unterdrückt werden, sollten aber minimal bleiben, um ein möglichst optimales Wachstum zu ermöglichen. <sup>[45,48]</sup>

Betrachtet man den Einfluss der Temperatur auf den CVD-Prozess, so beobachtet man mit zunehmender Temperatur ein Ansteigen der Wachstums-

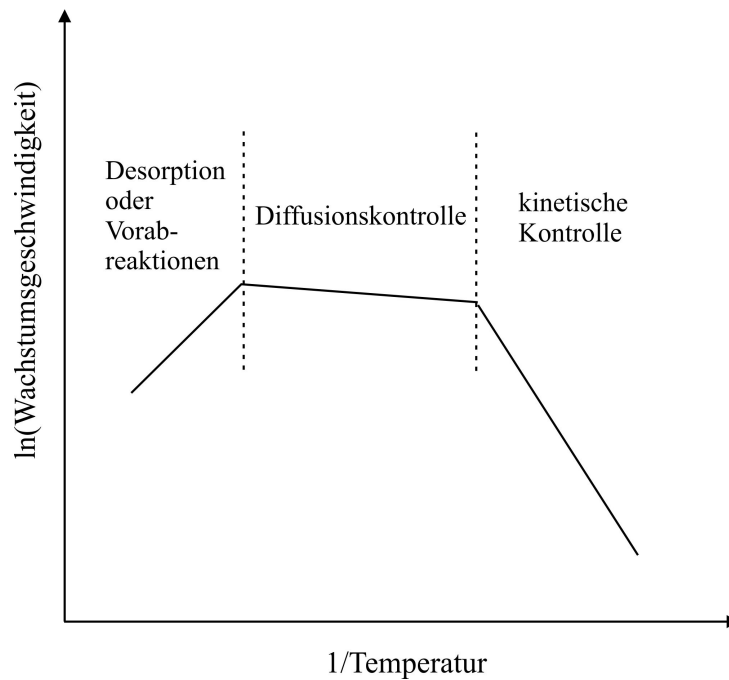


Abbildung 3.4: Auftragung vom natürlichen Logarithmus der Wachstumsrate gegen den reziproken Wert der Temperatur (nach Jones und Hitchman) <sup>[50]</sup>

geschwindigkeit. Ab einer spezifischen Temperatur bleibt die Wachstumsgeschwindigkeit konstant (temperaturunabhängig) bevor sie dann wieder sinkt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass, je nach Temperaturbereich, andere Wachstumsprozesse dominieren (siehe Abbildung 3.4).

Im Bereich niedriger Temperaturen ist ein deutlicher Anstieg der Wachstumsgeschwindigkeit zu beobachten. Man spricht hier vom kinetisch-kontrollierten Bereich, da der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Kinetik der Oberflächenreaktion ist. Die Wachstumsgeschwindigkeit steigt entsprechend der Arrhenius-Gleichung exponentiell mit der Temperatur an (Gleichung 3.1).

$$\text{Wachstumsgeschwindigkeit} \propto e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.1)$$

Dabei ist  $E_a$  die Aktivierungsenergie,  $R$  die Gaskonstante und  $T$  die Temperatur.

Ist die Temperatur hoch genug, wird der diffusions- oder massentransport-kontrollierte Bereich erreicht. Die Oberflächenreaktionen laufen so schnell ab,

dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Diffusion der Reaktanden an die Oberfläche besteht. In diesem Bereich werden nahezu alle Precursormoleküle, welche die Oberfläche erreichen, zersetzt. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist demnach nahezu temperaturunabhängig.

Eine weitere Temperaturerhöhung führt schließlich zu einem verzögerten Wachstum, da die Reaktanden entweder bereits vor Erreichen des Substrates zersetzt werden (Partikelwachstum) oder an der Oberfläche adsorbierte Precursormoleküle sehr schnell wieder desorbieren, bevor es zur Zersetzungsreaktion kommen kann.<sup>[49,50]</sup>

#### **Reaktortypen**

Der Aufbau von CVD-Reaktoren ist immer ähnlich. In einer Reaktionskammer befindet sich das zu beschichtende Substrat, über welches der Precursor in einem Gasstrom geleitet wird. Die Zersetzung wird durch thermische Energiezufuhr auf das Substrat ausgelöst. Die Beheizung des Substrates kann auf verschiedene Weise erreicht werden.

Im so genannten Hot-Wall Reaktor (Abbildung 3.5) werden Substrat und Reaktorwände durch einen Röhrenofen geheizt. Der Vorteil dieses Reaktortypes besteht zum Einen darin, dass es sich um einen technisch leicht zu realisierenden Aufbau handelt und dass zum Anderen isothermale Bedingungen im gesamten Reaktor herrschen. Zudem kann eine größere Anzahl von Substraten beschichtet und somit ein höherer Umsatz erreicht werden. Infolge der geheizten Reaktorwände findet die Abscheidung auch dort und nicht nur auf den Substraten statt. Dieses kann dazu führen, dass die Wandbeschichtung sich ablöst und die Substratbeschichtungen verunreinigt. Zudem ist durch die überflüssige Abscheidung die Ausbeute an Filmmaterial auf den Substraten geringer.

Die Alternative ist ein Cold-Wall Reaktor (Abbildung 3.6), in dem lediglich das Substrat geheizt wird und die Reaktorwand deutlich kälter ist, so dass dort keine Precursorzersetzung stattfindet. Bei dieser Reaktorart hat man die Möglichkeit, den Gasfluss gezielt auf das Substrat zu richten und eine Precursorverarmung aufgrund von Abscheidungen an den Wänden zu

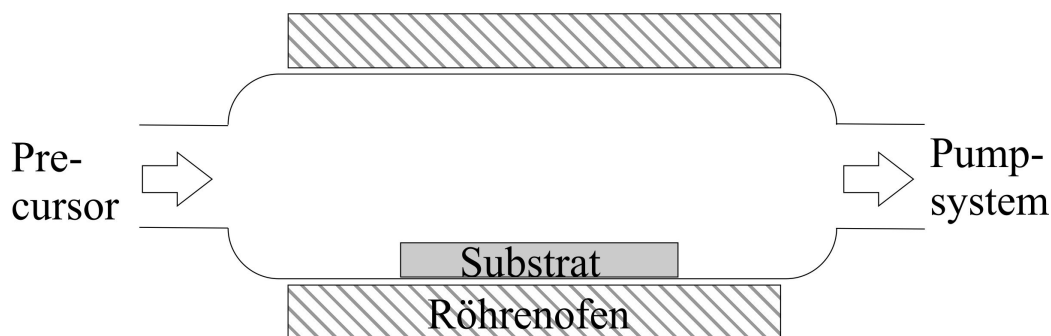


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung eines Hot-Wall-Reaktors

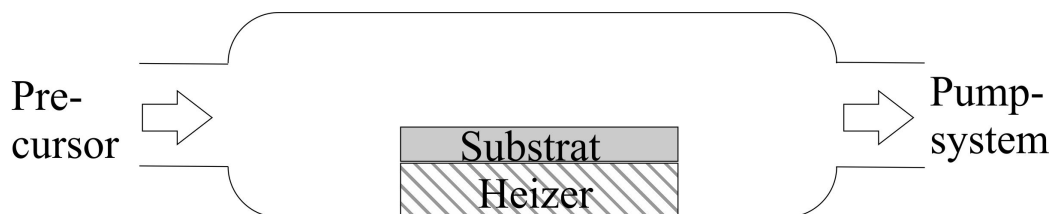


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung eines Cold-Wall-Reaktors

verhindern, wodurch die Beschichtung gleichmäßiger wird. Jedoch ist der Durchsatz deutlich niedriger als im Hot-Wall Reaktor, weil die Substratgröße auf die Größe des Heizers beschränkt ist.<sup>[48,52]</sup>

### 3.1.3 Metallorganische CVD

Beim MOCVD-Prozess werden anstelle der klassischen binären Elementhalogenide oder -hydride metallorganische Verbindungen als Precursoren eingesetzt. Diese bieten den Vorteil, dass sie nahezu beliebig strukturell und stofflich variiert werden können. Zudem handelt es sich bei metallorganischen Precursoren prinzipiell um kinetisch labile Verbindungen, die häufig bei niedrigen Reaktionstemperaturen zersetzt werden können.<sup>[53]</sup>

Über das MOCVD-Verfahren wurde erstmals in den frühen 1960er Jahren von Autoren wie Didchenko oder Harrison und Tomkins für III-V-Materialien aus metallorganischen Gruppe III-Verbindungen und Gruppe V-Hydriden berichtet.<sup>[54,55]</sup> Monsanto Co. haben 1961 und 1965 Patente über Methoden zur Abscheidung von III-V-Verbindungen für Halbleiteranwendungen angemel-

### 3. Theoretischer Teil

---

det.<sup>[56,57]</sup> Erst Manasevit formulierte aber eine klare Beschreibung für den Gebrauch metallorganischer Verbindungen für die chemische Gasphasenabscheidung von III-V-Materialien und prägte den Begriff '*Metal Organic Vapor Deposition*'.<sup>[45,50,58,59]</sup>

Neben diesem Ansatz, der von mindestens zwei verschiedenen Quellen ausgeht, wurde eine weitere Möglichkeit, der sogenannte *Single-Source*-Ansatz, entwickelt.<sup>[52]</sup> In diesem Falle wird ein Precursor eingesetzt, der die Elementzusammensetzung des abzuscheidenden Materials bereits auf molekularer Ebene enthält, so dass im Idealfall die Stöchiometrie der Zielverbindung vorgegeben ist.

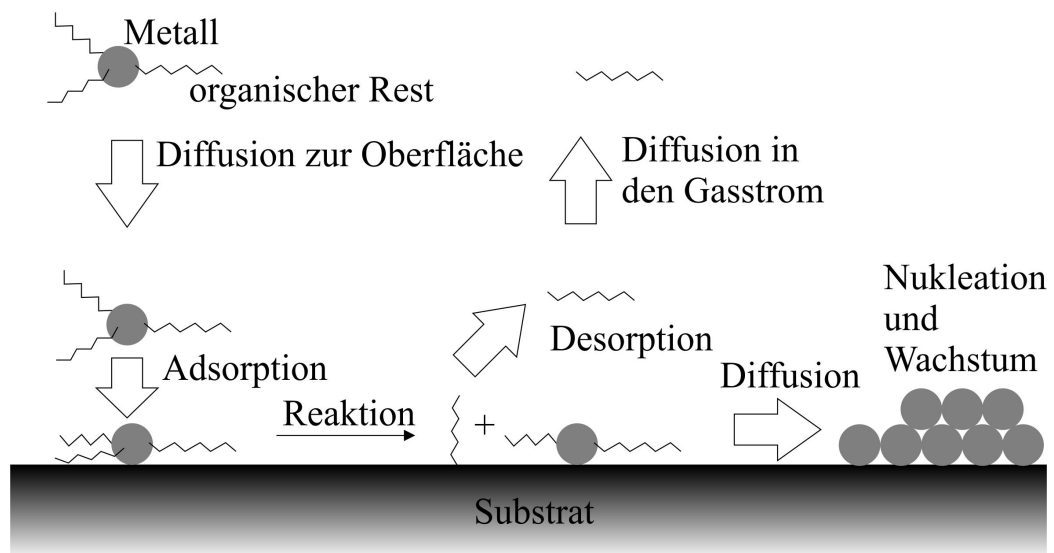


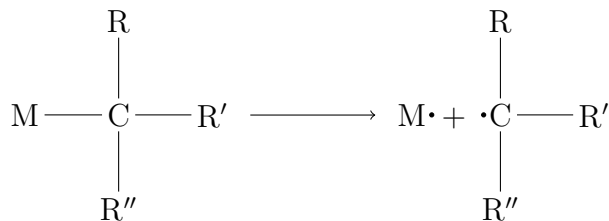
Abbildung 3.7: Deposition metallorganischer Precursormoleküle (nach Kodas *et al.*<sup>[52]</sup>)

Abbildung 3.7 illustriert die Vorgänge beim MOCVD-Prozess. Das Precursormolekül diffundiert zur heißen Substratoberfläche und wird dort thermisch zersetzt, indem die organischen Reste abgespalten werden und wieder in die Gasphase übergehen.<sup>[52]</sup> Diese Bindungsspaltung kann entweder homolytisch erfolgen, wobei reaktive radikalische Spezies gebildet werden, oder heterolytisch, wobei die  $\beta$ -Hydrideliminierung einer der wichtigsten Zerfallspro-

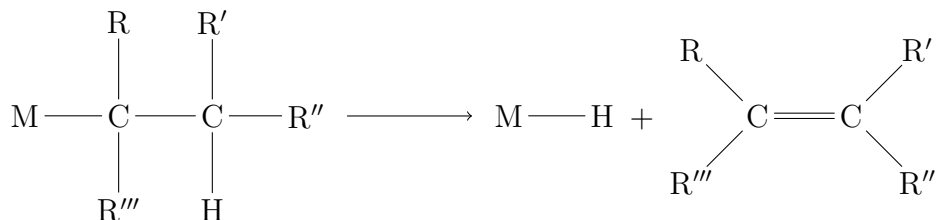


zesse ist:

a) homolytischer Zerfall



b) heterolytischer Zerfall ( $\beta$ -H-Eliminierung)



Das verbleibende Metallatom erreicht durch Oberflächendiffusion eine Position, an der es zum Insel- oder Flächenwachstum des gewünschten Materialfilms beiträgt.

Über die Wachstumsmechanismen gibt es intensive Untersuchungen, die zu drei Basis-Wachstumsmechanismen führten (Abbildung 3.8).<sup>[49,60,61]</sup> Dies sind

- das Inselwachstum (nach Vollmer-Weber)
- das Schichtwachstum (nach Frank-Van der Merwe) und
- das Stranski-Krastanov-Wachstum.

Zum Inselwachstum kommt es, wenn die Bindungskräfte zwischen den Atomen des Beschichtungsmaterials größer sind, als zwischen Beschichtungsatom und Substratoberfläche. Die Nukleationskeime wachsen also dreidimensional weiter und bilden voneinander isolierte Inseln.

Im Gegensatz dazu kommt es zum Flächenwachstum, wenn die Bindungskräfte der Atome zum Substrat überwiegen. Die Nukleationskeime wachsen

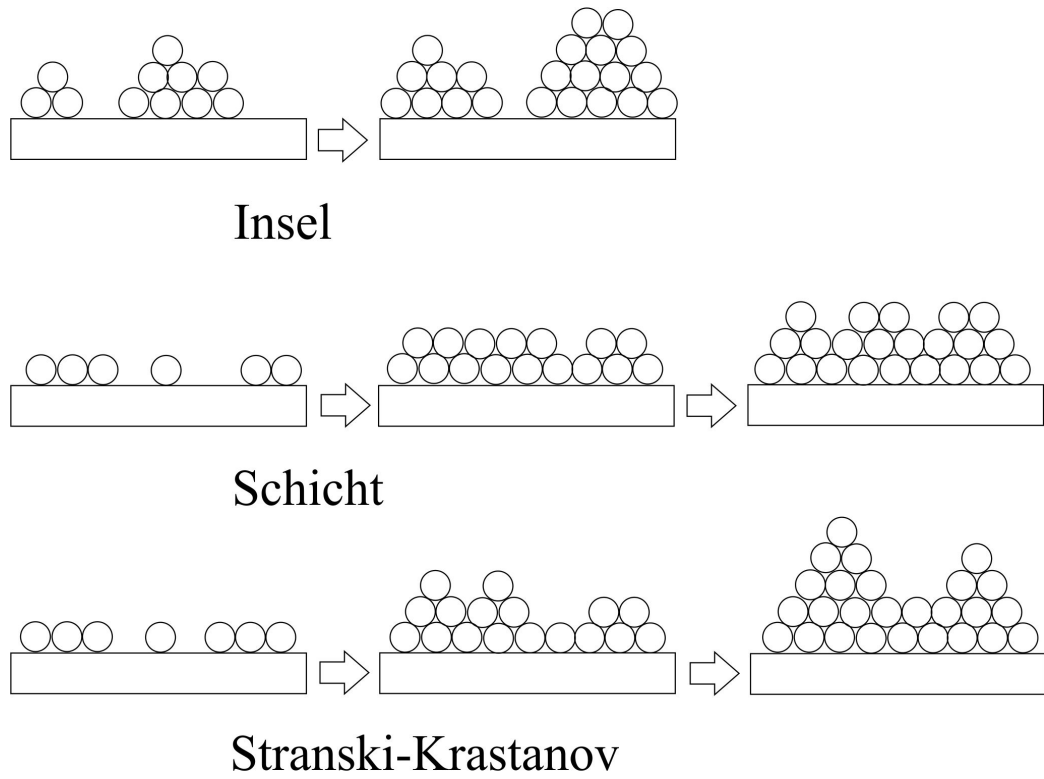


Abbildung 3.8: Die drei Grundprinzipien des Wachstums (nach Ohring)<sup>[49]</sup>

nur zweidimensional weiter, so dass sich eine flächige Belegung auf dem Substrat bildet.

Das Stranski-Krastanov-Wachstum ist eine Mischform der anderen beiden Mechanismen. Hierbei kommt es zunächst zum Flächenwachstum, danach wird, aufgrund der durch die Monolage(n) veränderten Oberflächenstruktur, das Inselwachstum bevorzugt.

#### 3.1.4 Plasma-CVD

Alternativ zur rein thermischen CVD wurde ein Verfahren etabliert, bei dem die Energie in Form eines reaktiven Plasmas zugeführt wird. Dies bietet den Vorteil, dass die thermische Belastung für das zu beschichtende Substrat deutlich verringert werden kann, da die Energie zur Zersetzung der Ausgangsverbindungen aus der kinetischen Energie des Plasmas bezogen wird. Zudem unterscheidet sich der unter Plasmabedingungen ablaufende chemische Pro-

zess in der Regel deutlich von den Vorgängen des rein thermisch-induzierten Zerfalls. So können auch kinetisch-kontrollierte Produkte und Morphologien erhalten werden, die durch einen höheren thermischen Energieeintrag verhindert würden.<sup>[62]</sup>

Unter einem Plasma versteht man eine Gasphase mit angeregten, teils geladenen Spezies. Darunter befinden sich Ionen, Neutralteilchen (Atome, Moleküle und Radikale) und Elektronen. Man unterscheidet zwischen heißen Plasmen (im thermodynamischen Gleichgewicht, isothermes Plasma), sowie kalten Plasmen (nicht-isothermes Plasma). Während die Plasmatemperatur aller Spezies im heißen Plasma annähernd identisch ist, ist die Elektronentemperatur  $T_e$  im kalten Plasma deutlich höher als die der Ionen  $T_i$ . Kalte Plasmen sind für die Beschichtung temperaturlabiler Substrate besonders interessant, weshalb im Weiteren vorwiegend auf diese Form des Plasmas eingegangen wird.<sup>[63]</sup>

Zur Erzeugung eines nicht-isothermen Plasmas werden üblicherweise elektrische Felder verwendet. Hierzu wird sowohl Gleich- als auch hochfrequenter Wechselstrom im Megahertz-Bereich eingesetzt. Es dominiert die Verwendung von Hochfrequenz-Verfahren, das diese es ermöglichen, auch elektrisch isolierende Substrate zu beschichten. Innerhalb des angelegten elektrischen Feldes werden die im geringen Maße ständig vorhandenen Ladungsträger beschleunigt. Dabei ist die Beschleunigung leichter Ladungsträger (z.B. Elektronen) deutlich höher als die der schwereren Ladungsträger (Ionen). Deshalb können diese bereits bei vergleichsweise kleiner Spannung von einigen hundert Volt und ausreichend großer Weglänge (also niedrigem Druck; 0,1 - 10 mbar) durch den Zusammenstoß mit Neutralteilchen neue Ladungsträger erzeugen. Durch solche Stöße freigesetzte Elektronen werden wiederum beschleunigt und lösen ihrerseits die Bildung weiterer Ladungsträger aus. Diese Kettenreaktion erreicht einen Gleichgewichtszustand, wenn der gegenläufige Prozess, die Rekombination der Ladungsträger, genauso viele reaktive Teilchen vernichtet, wie durch Neuerzeugung hinzukommen.<sup>[62,64,65]</sup>

In Abhängigkeit von der Erzeugungsmethode unterscheidet man kapazitativ und induktiv gekoppelte Plasma-Entladungen. Für die kapazitative Einkopplung des Plasmas werden zwei Elektroden einander gegenübergestellt

### 3. Theoretischer Teil

---

und dazwischen ein elektrisches Feld angelegt (Abbildung 3.9). Der induktive Plasmabetrieb macht sich eine um den Reaktor gelegte, stromdurchflossene Spule zunutze, um die Ladungsträger zu beschleunigen. Letztgenannter hat den Vorteil, dass die Induktionsspule außerhalb des Reaktors platziert werden kann und somit kein Elektrodenmaterial abgetragen oder beschichtet werden kann. Dafür ist der Aufbau für ein kapazitativ gekoppeltes Plasma deutlich einfacher und günstiger zu realisieren.<sup>[64,65]</sup>

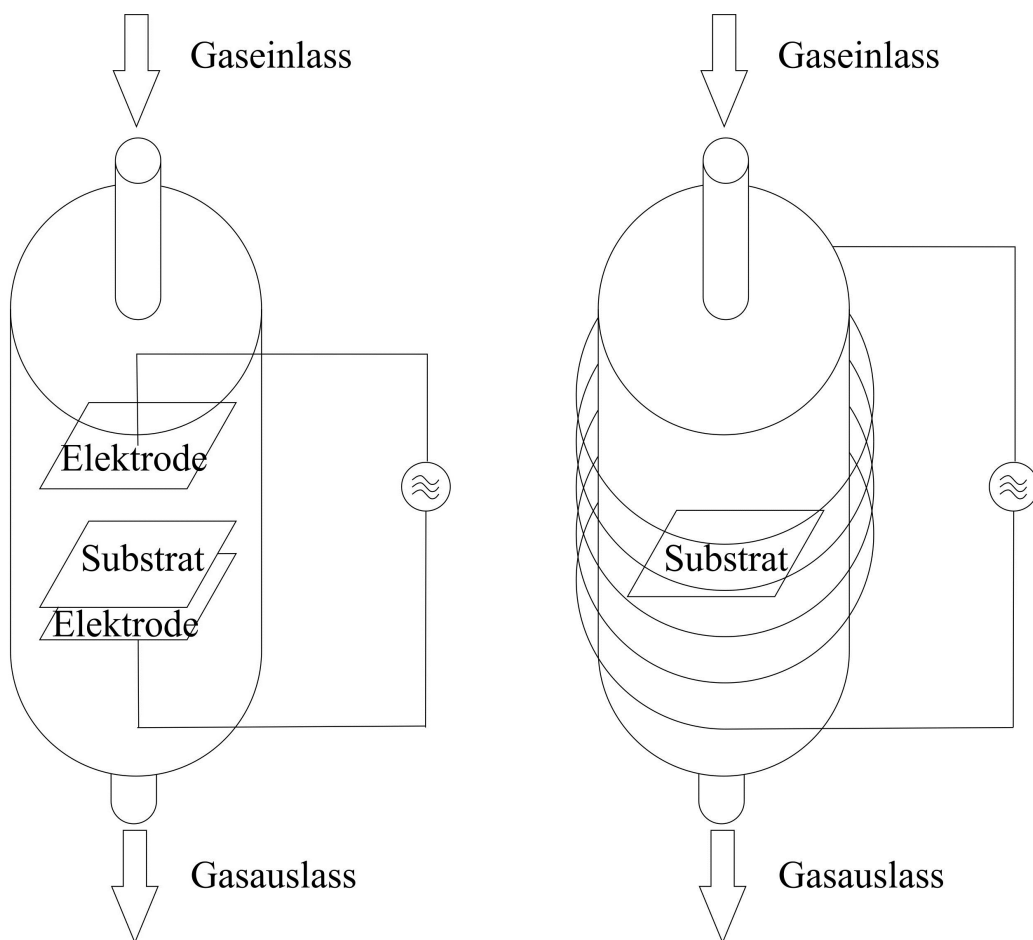
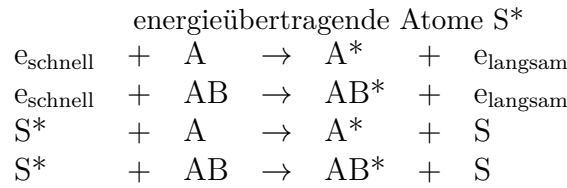


Abbildung 3.9: Schematischer Aufbau einer Anlage mit kapazitativ gekoppeltem Plasma (links) und induktiv gekoppeltem Plasma (rechts)

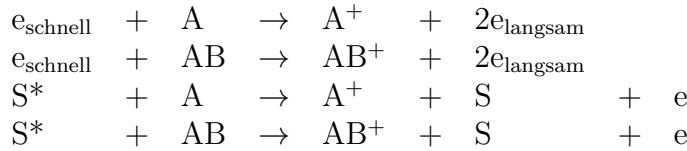
Der typische Aufbau einer kapazitativen Plasmaanlage besteht aus einem Hochfrequenzgenerator, einem Impedanz-Anpassungsnetzwerk und dem Reaktor selbst mit den Elektroden. Die Elektroden befinden sich innerhalb des

Reaktors, sind scheibenförmig und parallel mit einigen Zentimetern Abstand angeordnet. Die Notwendigkeit eines Anpassungsnetzwerkes besteht darin, dass die Impedanz des Generators an die der Entladung angepasst werden muss, um die Energieübertragung zu optimieren und zum Schutz des Generators die Rückwärtsleistung zu minimieren.<sup>[64]</sup>

Anregung von Atomen A und Molekülen AB durch Elektronen e oder



Ionisation durch Elektronen e oder energieübertragende Atome  $S^*$



Dissoziation durch Elektronen e oder energieübertragende Atome  $S^*$

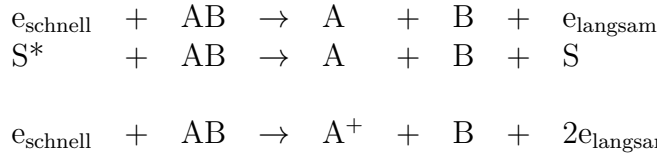


Abbildung 3.10: Wichtige Elementarreaktionen im Plasma

Betrachtet man die Prozesse, die in diesen Anlagen zur Erzeugung von nicht-isothermem Plasma stattfinden, sind es vor allem die Elektronen, welche die kinetische Energie aufnehmen, da sie über eine deutlich geringere Masse als beispielsweise die Ionen verfügen. Die Elektronen können bei Kollisionen ihre Energie auf andere Plasmateilchen übertragen, wobei man zwischen elastischen und inelastischen Stößen unterscheidet. Elastische Stöße bedeuten, dass ein Teil der kinetischen Energie auf den Kollisionspartner übertragen wird, die Summe der kinetischen Energie jedoch erhalten bleibt. Bei inelastischen Stößen wird ein Teil der kinetische Energie in Ionisierungs-, Dissoziations- und Anregungsenergie umgewandelt. Die Anregungsenergie führt zum Übergang in einen höheren elektronischen, Schwingungs- oder Rotations-Zustand. Entweder geschieht dies direkt durch ein Elektron oder

### 3. Theoretischer Teil

---

indirekt über ein energieübertragendes Atom ( $S^*$ ). Eine Auflistung der wichtigsten Elementarprozesse ist in Abbildung 3.10 aufgeführt.<sup>[63]</sup>

## 3.2 Stand der Forschung

### 3.2.1 TiC-Dünnschichten durch klassische CVD

Die Titancarbidbeschichtung von temperaturstabilen Substraten wird als großtechnisches Verfahren mittels Gasphasenabscheidung in einem Hot-Wall-Reaktor durchgeführt.<sup>[66]</sup> Hierzu werden  $\text{TiCl}_4$ , ein Kohlenwasserstoff (zum Beispiel  $\text{CH}_4$ ),  $\text{H}_2$  und Argon zunächst gemischt, vorgeheizt und in eine auf  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  geheizte Abscheidezone geleitet. Durch solch ein Verfahren kann nahezu sauerstofffreies Titancarbid ohne Verunreinigungen durch Kohlenstoff erhalten werden.<sup>[11]</sup>



In der Literatur<sup>[33]</sup> wird auch von Abscheidetemperaturen ab  $850\text{ }^\circ\text{C}$  gesprochen, meist jedoch werden konventionelle CVD-Experimente zur Erzeugung von TiC aus  $\text{TiCl}_4$ , Kohlenwasserstoffen und  $\text{H}_2$  bei Temperaturen um mindestens  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt.<sup>[1,11,36,37,39]</sup>

Als alternative Kohlenstoffquellen werden in der Literatur verschiedene Verbindungen vorgeschlagen, welche für die TiC-Abscheidungen mit  $\text{TiCl}_4$  und meist auch  $\text{H}_2$  kombiniert werden. Eine Auflistung von Beispielen ist Tabelle 3.1 zu entnehmen.

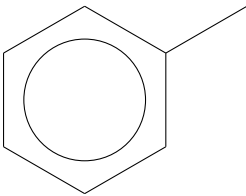
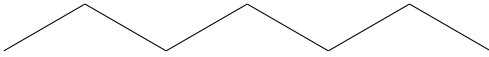
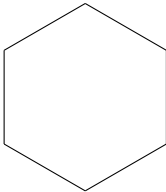
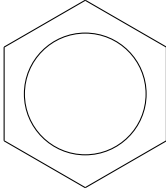
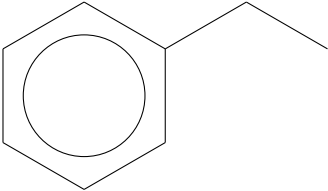
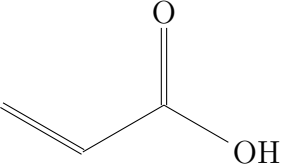
Eine besondere Stellung nimmt die als Kohlenstoffquelle vorgeschlagene Acrylsäure ein, da in Kombination mit Titan-tetrachlorid bereits bei  $800\text{ }^\circ\text{C}$  kristallines Titancarbid erzeugt wird. Die erhaltenen Materialfilme enthalten jedoch große Anteile von graphitischem Kohlenstoff.<sup>[76]</sup>

Untersuchungen und Berechnungen mit variierenden Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen von  $950\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  zeigten,<sup>[34,35,67,69]</sup> dass die unterschiedlichen Zersetzungstemperaturen und -mechanismen Einfluss auf die Elementzusammensetzung und ihre Morphologie, sowie die daraus resultierenden mechanischen und elektrischen Eigenschaften haben.

Übereinstimmend wird berichtet, dass mit steigender Abscheidetemperatur der Kohlenstoffgehalt innerhalb der Schichten zunimmt.<sup>[67,69,77]</sup> Zwar wurde festgestellt, dass für Abscheidungen mit thermodynamisch stabilen Koh-

### 3. Theoretischer Teil

---

Tabelle 3.1: Diverse Kohlenstoffquellen für die Abscheidung von TiC		
Verbindung		Beispiel- literatur
Methan	$\text{CH}_4$	[33–35,67–70]
Ethylen	$\text{=}$	[34,67]
Propan	$\text{>}$	[34]
Tetrachlorkohlenstoff	$\text{CCl}_4$	[69,71–74]
Toulol		[75]
<i>n</i> -Heptan		[35]
Cyclohexan		[35]
Benzol		[35]
Ethylbenzol		[35]
Acrylsäure		[76]



lenstoffquellen auf kohlenstoffhaltige Substrate im Bereich niedriger Temperaturen zunächst eine temperaturabhängige Abnahme des Kohlenstoffgehaltes in der Schicht gefunden wird.<sup>[69,72,78]</sup> Dies ist jedoch darauf zurückzuführen, dass in diesem Fall die Hauptkohlenstoffquelle das Substrat selbst ist. Erst ab einer ausreichend hohen Substrattemperatur kommt es zur Zersetzung der gasförmigen Kohlenstoffprecursors und damit auch dem mit der Temperatur steigenden Kohlenstoffeinbau.<sup>[67,77]</sup>

Man beobachtet in Abhängigkeit von der Stabilität der eingesetzten Kohlenstoffprecursoren verschiedene Einflüsse auf die Abscheiderate und Struktur der erhaltenen Schichten. Die Abscheiderate ist im Falle von Methan als Kohlenstoffprecursor im untersuchten Temperaturbereich bis 1100 °C unabhängig vom Gesamtprecursordruck und der Stoffmenge. Die Wachstumsgeschwindigkeit hängt demzufolge ausschließlich von der Zersetzungskinetik ab (kinetisch-kontrollierter Bereich). Dafür ist die relativ hohe thermische Stabilität des Methans verantwortlich. Mit anderen aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie *n*-Heptan oder Cyclohexan, die eine geringere thermische Stabilität zeigen, hängt die Wachstumsrate im selben Temperaturbereich stark vom Prozessdruck ab, was dafür spricht, dass für diese Precursoren die Wachstumsgeschwindigkeit vom Antransport der Reaktanden an die Oberfläche bestimmt wird (diffusions-kontrollierter Bereich). Analog zu diesen Ergebnissen wird auch eine Abhängigkeit der Morphologie beobachtet; die durch die Geschwindigkeit des Antransportes bestimmten Wachstumsprozesse mit Heptan oder Cyclohexan führen zu den thermodynamisch günstigen <200>-Texturen. Prozesse mit thermodynamisch stabileren Precursoren wie Benzol, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit langsamer ist, als die Geschwindigkeit des Massetransports, liefern kinetisch gesteuerte <111>-Texturen.<sup>[35,68]</sup>

Die Texturen und die daraus resultierenden Morphologien haben einen deutlichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Materialfilms. Während mikrokristalline, granulare Schichten eine hohe Stabilität aufweisen, sind grobkörnige, kolumnare Strukturen anfällig für Risse.<sup>[35,79]</sup>

Die Werkstoffbeschichtung mit TiC durch die klassischen CVD-Verfahren bieten den Vorteil, dass mit gut zugänglichen, günstigen Ausgangsstoffen hohe Beschichtungsraten erreicht werden können. Außerdem können auch auf

rauen Substraten homogene Filme erhalten werden. Von Nachteil sind die notwendigen hohen Substrattemperaturen, da dies das Verfahren auf Werkstoffe beschränkt, die entsprechend temperaturbeständig sind. Desweiteren entstehen bei den Prozessen mit Titan-tetrachlorid korrosive Nebenprodukte, die hohe Ansprüche an die Korrosionsbeständigkeit der Anlagen stellt. In den erhaltenen Materialfilmen findet man neben den gewünschten Elementen Ti und C oft Cl-Verunreinigungen.

#### 3.2.2 TiC-Schichten durch Plasma-CVD

Eine alternative Technik, um die Substrattemperatur zur Abscheidung von TiC-Schichten verringern zu können, besteht darin, plasmaunterstützte CVD anzuwenden. Archer<sup>[80]</sup> berichtet über die Erzeugung von TiC im kapazitativ gekoppelten Plasma bei Temperaturen von 450 bis 600 °C. Als Gase werden TiCl<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>, Ar und H<sub>2</sub> verwendet. Diese Gaskomposition ist allgemein üblich bei der TiC-Erzeugung durch PECVD-Verfahren.<sup>[29,81–89]</sup> Die Filme wurden mittels Pulverdiffraktometrie untersucht, die jedoch keine Informationen über amorphe Bestandteile sowie den Gehalt an Chlor oder elementaren Kohlenstoff liefert. Es werden Materialfilme erhalten, die in der Regel amorphen C und mikrokristallines TiC enthalten. Cl- und O-Verunreinigungen werden ebenfalls gefunden (siehe Tabelle 3.2.2).

Tabelle 3.2: Zusammensetzungen von Materialfilmen aus Plasma-CVD-Abscheidungen

Literatur	Abscheide- temperatur	Ti/C	Cl [At-%]	Härte
Leonhardt <i>et al.</i> <sup>[84]</sup>	490 °C	0,1-1,0	<3	2000-4500 HV <sub>0,02</sub>
Täschner <i>et al.</i> <sup>[81]</sup>	500 °C	0,44	<2	4000 HV <sub>0,02</sub>
Kim <i>et al.</i> <sup>[85]</sup>	580 °C	1,11	<2,5	3200 HK <sub>0,01</sub>
Rie <i>et al.</i> <sup>[86]</sup>	530 °C	0,76	<1,4	4100 HK <sub>0,01</sub>
Jarms <i>et al.</i> <sup>[87]</sup>	490 °C	0,73-1,0	-	4000 HV <sub>0,02</sub>
Choi <i>et al.</i> <sup>[88]</sup>	550 °C	0,89	3,0	4000 HV <sub>0,01</sub>

Shanaghi *et al.*<sup>[90]</sup> berichten schließlich über die Plasmabeschichtung mit gepulstem Plasma bei Temperaturen bis 500 °C. XPS-Analysen zeigen, dass

das Verhältnis von Ti:C bei 1:1 liegt, der Materialfilm jedoch zusätzlich Chlor und Sauerstoff enthält. Sputterexperimente zeigten, dass die O-Verunreinigung oberflächlich vorliegt. Pulverdiffraktometrische Untersuchungen im streifenden Einfall zeigten die Bildung von kristallinem TiC.

Alternative Gassysteme zur bislang diskutierten Mischung werden seltener verwendet. Arnold und Endler<sup>[91]</sup> berichteten über mittels PECVD abgeschiedene TiC-Schichten, die mit zwei verschiedenen Kohlenstoffquellen erzeugt wurden. Auch hier werden  $\text{TiCl}_4$ , Ar und  $\text{H}_2$  verwendet, ergänzt von Benzol oder alternativ *n*-Heptan. Die Abscheidungen bei 500 °C zeigen für Benzol als Kohlenstoffprecursor kolumnare Strukturen und bei der Verwendung von *n*-Heptan werden lamellare Strukturen erhalten. Man findet in den Materialfilmen, welche durch TEM, EDX und Elektronenbeugung charakterisiert wurden, hohe Chlorgehalte. Hosseinnejad<sup>[29]</sup> verwendet als Kohlenstoffquelle Acetylen und kombiniert dies mit einer Titananode, welche durch heißes Plasma Titanatome und -ionen freisetzt. Hierdurch werden Filme mit mikrokristallinem TiC erhalten.

Die Erzeugung von Titancarbidfilmen mittels Plasma-CVD ermöglicht ein substratschonenderes Vorgehen. Durch den zusätzlichen Energieeintrag über das Plasma können die Abscheidetemperaturen um einige hundert Grad gegenüber dem klassischen CVD-Verfahren gesenkt werden. Jedoch müssen in der Regel auch bei diesem Verfahren Verunreinigungen durch Chlor und Kohlenstoff in Kauf genommen werden.

Eine andere Möglichkeit zur Erzeugung von Titancarbidsschichten bei niedrigen Temperaturen ohne Chlorverunreinigung bietet die MOCVD, welche im folgenden Abschnitt 3.2.3 erläutert wird.

### 3.2.3 TiC-Schichten durch metallorganische CVD

Während die klassische CVD und die plasmaunterstützten Verfahren zur Herstellung von TiC-Dünnschichten recht weit verbreitet sind, gibt es nur einige wenige Beispiele für metallorganische Precursoren. Deren Vorteile liegen vorwiegend in den deutlich niedrigeren Abscheidetemperaturen, welche sich aus der thermischen Instabilität der metallorganischen Verbindungen erge-

### 3. Theoretischer Teil

ben, und die daraus resultierende Kontrolle über Homogenität, Reinheit und Partikelgrößen der erhaltenen Beschichtung. Des Weiteren lassen sich je nach Precursor korrosive Nebenprodukte wie HCl vermeiden.

Tabelle 3.3: Zusammensetzungen von Materialfilmen aus verschiedenen metallorganischen Precursoren

Precursor	Abscheidetemperatur	Zusammensetzung [At-%]							
		Ti	C	O	N	Si	Cl	H	
$\text{CpTiCl}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ <sup>[92]</sup>	500 °C	22	25	47	5	5	-	-	<sup>a</sup>
$\text{Cp}_2\text{TiCH}_2\text{Si}(\text{Me}_2)\text{NTMS}$ <sup>[38]</sup>	500 °C	19	28	39	4	10	-	-	<sup>a</sup>
$\text{Ti}(\text{bipy})_3$ <sup>[93]</sup>	550 °C	21	47	-	8	-	-	24	<sup>b</sup>
$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ <sup>[94]</sup>	750 °C	38	59	2	-	-	1	-	<sup>c</sup>
$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{TiCl}_3$ <sup>[95]</sup>	700 °C	Ti/C $\cong$ 1:1, Spuren von Si, O							<sup>d</sup>
$\text{Np}_4\text{Ti}$ <sup>[92]</sup>	150 °C	Ti/C: 1:0,93 <sup>d</sup> O < 2% <sup>a</sup>							
$\text{Np}_4\text{Ti}$ <sup>[96]</sup>	570 °C	24	62	1	-	-	-	13	<sup>d,e</sup>

<sup>a</sup> Analyse durch XPS, <sup>b</sup> Analyse durch SIMS, <sup>c</sup> Analyse durch EPMA, <sup>d</sup> Analyse durch AES, <sup>e</sup> Analyse durch ERD

Einige stickstoff- und siliziumhaltige Titanverbindungen wurden als Precursoren für titanbasierte keramische Dünnschichten untersucht, <sup>[38,92]</sup> wobei nicht-stöchiometrisch zusammengesetzte Materialfilme erhalten wurden (siehe Tabelle 3.2.3).

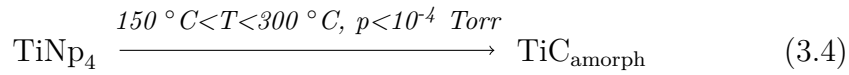
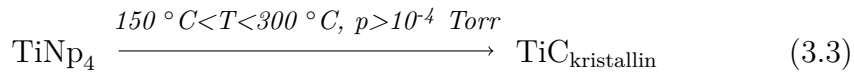
Für reine TiC-Schichten sind die in der Literatur bislang vorgestellten metallorganischen Precursoren sehr rar. Morancho *et al.* <sup>[97]</sup> und Kaloyeros *et al.* <sup>[93]</sup> haben  $\text{Ti}(\text{bipy})_3$  als möglichen TiC-Precursor untersucht. Durch eine Analyse der in einem Temperaturbereich von 370 - 550 °C entstandenen Filme mittels SIMS wurden die Materialfilme ebenfalls als nicht-stöchiometrisch charakterisiert. Entsprechende Signale im Massenspektrum deuten auf organische Verbindungen im Film hin und XPS-Messungen lassen aufgrund ihrer Werte neben TiC- auch auf TiO- und TiN-Bindungen schließen.

Slifirski *et al.* <sup>[94]</sup> haben mit  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  in einem Cold-Wall Reaktor bei 750 °C Filme erhalten. Für diesen Precursor war eine Verdampftemperatur von 400 °C notwendig und es wurde ein inhomogenes Zweischichtsystem auf einem Stahlsubstrat gefunden.

Eine ganze Reihe alternativer Quellen für TiC-Filme haben Groshens

*et al.*<sup>[95]</sup> untersucht. Darunter  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$  und  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{TiCl}_3$ . Auf die Experimente mit  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$  wird nur sehr kurz eingegangen, da der zu geringe Dampfdruck für die gewünschten Abscheidebedingungen nicht ausreichte. Es wird bei 350 °C und einem Druck von  $10^{-3}$  mbar ein nicht-stöchiometrischer Materialfilm mit Ti, O, C und Si erhalten. Als einzig anwendungstauglichen Precursor für die Normaldruck-CVD hat sich laut Grosshans *et al.*  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{TiCl}_3$  erwiesen, wobei durch Abscheidungen bei 700 °C kristallines TiC mit Spuren von Sauerstoff und Silizium erhalten wurde.

Die einzige metallorganische Verbindung, welche laut Girolami und Kaloyeros<sup>[36,37,98]</sup> bereits bei äußerst niedrigen Temperaturen (ab 150 °C) Materialfilme mit einer Zusammensetzung von Ti:C nahe 1:1 ergibt, ist  $\text{TiNp}_4$ . In einem Hot-Wall Reaktor wurde bei Temperaturen ab 150 °C amorphes TiC mit einem Ti:C-Verhältnis von 51:47 erhalten. Es wurden mittels XPS kleine Mengen organischer Fragmente (C-H) in der Beschichtung gefunden. Durch Variation von Temperatur und Druck kann die Kristallinität des erhaltenen Films beeinflusst werden. Dabei begünstigen niedrige Temperaturen und niedrige Drücke amorphe Strukturen:



Smith *et al.*<sup>[96,99]</sup> haben ebenfalls Tetraneopentyltitan als TiC-Precursor in einem Hot-Wall-Reaktor untersucht. Bei Temperaturen von 570 °C wurde in den erhaltenen Materialfilmen ein Ti:C-Verhältnis von 1:2,6 gefunden, sowie einen Wasserstoffgehalt von 13 At-%. Damit weichen diese Ergebnisse stark von den durch Girolami und Kaloyeros gefundenen Zusammensetzungen der Materialfilme ab. Im Bereich der TiC-Materialfilmerzeugung mittels MOCVD besteht also nicht nur Bedarf an weiteren möglichen Precursoren, sondern es ist zu klären, welche Zusammensetzung bei welcher Temperatur ausgehend von dem Tetraneopentyltitan-Precursor erhalten wird.

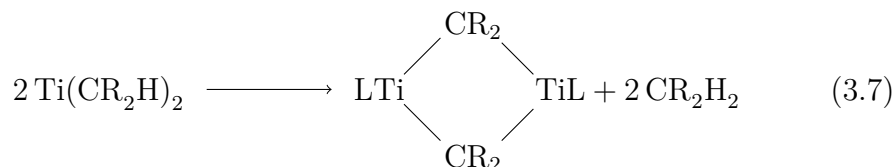
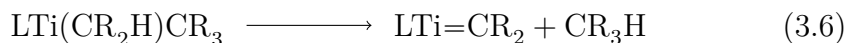
Über die Stabilität und Eigenschaften literaturbekannter Organotitan-

verbindungen, welche potentielle Precursorverbindungen darstellen, wird im folgenden Abschnitt 3.2.4 berichtet.

#### 3.2.4 Organotitanverbindungen

Einfache Tetraalkyl- und Tetraaryltitanverbindungen sind größtenteils thermisch instabil. Kristallines Tetramethyltitan zersetzt sich bereits oberhalb von  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ .<sup>[100]</sup> In etherischer Lösung erhöht sich die thermische Stabilität, so dass es erst um  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  zur Zersetzung kommt<sup>[101]</sup>. Die thermische Zersetzung von  $\text{TiMe}_4$  verläuft offenbar autokatalytisch, wobei sich das  $\text{TiMe}_4$  durch die Bildung von Lewis Säure-Base Addukten stabilisieren lässt. Als Beispiel sei das Bis-Pyridin-Addukt  $\text{Me}_4\text{Ti}(\text{Py})_2$  genannt, welches sich erst oberhalb der Raumtemperatur zersetzt.<sup>[102,103]</sup>

Zerfallsmechanismen wie die intra-(Gleichung 3.6) und intermolekulare (Gleichung 3.7)  $\alpha$ -H-Abstraktion haben eine hohe Aktivierungsenergie und können zumeist durch niedrige Temperaturen unterdrückt werden.



Stabile Organotitanverbindungen enthalten typischerweise kein  $\beta$ -Wasserstoffatom, da dann die Zersetzungsmechanismen der Verbindungen vorzugsweise über die  $\beta$ -H-Eliminierung verlaufen, bei der ein  $\beta$ -ständiges Wasserstoffatom auf das Metall übertragen und ein Alken freigesetzt wird (Gleichung 3.8).



Viele Titan-tetraalkyle sind lichtempfindlich,<sup>[104,105]</sup> da es zu einer photochemisch induzierten homolytischen M-C-Bindungsspaltung kommen kann. Die kinetische Stabilisierung ist über sperrige, teils weitere Koordinations-

stellen absättigende Liganden möglich, wie die im Folgenden genannten Verbindungen zeigen.

Eine sowohl als Feststoff wie auch in Lösung sehr stabile Tetraaryltitanverbindung ist das Tetrabenzyltitan  $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ . Man beobachtet auch nach mehreren Monaten bei 0 °C keine Zersetzung.<sup>[106–108]</sup> Eine bei Raumtemperatur kurzzeitig stabile Tetraalkylverbindung ist das Tetraneopentyltitan  $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_4$ , welches einen Schmelzpunkt von 99 °C hat und sich bei 50 °C unzersetzt sublimieren lässt.<sup>[109,110]</sup> Analog zu diesem bei Raumtemperatur gelbem Feststoff gibt es eine Verbindung mit siliziumhaltigem Liganden, das Tetrakistrimethylsilylmethyltitan  $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ , welches bei unter 0 °C ebenfalls ein gelber Feststoff ist, bei Raumtemperatur jedoch flüssig vorliegt.<sup>[111]</sup>

Aryl- und Alkyltitanverbindungen werden gewöhnlich durch die Reaktion von Titantetrachlorid mit Lithiumorganyle oder Grignard-Reagenzien durch Salzeleminierungsreaktionen synthetisiert (Gleichungen 3.9 und 3.10).



Unter den stabilen Titanorganyle finden sich neben den genannten homoleptischen Aryl- und Alkylverbindungen auch heteroleptische Verbindungen wie beispielsweise Pentamethylcyclopentadienyltitantrimethyl ( $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$ ). Die Synthese dieser Verbindung wird im ersten Schritt über eine Dehalosilylierungsreaktion zum Pentamethylcyclopentadienyltitantrichlorid und im zweiten Schritt analog zu Gleichung 3.9 mit einem Lithiumalkyl durchgeführt (Gleichung 3.11 und 3.12):



### 3.3 Precursorsynthese

Die Auswahl der zu synthetisierenden Precursoren wurde nach speziellen Kriterien getroffen. Die Organotitanverbindungen sollten

- synthetisch leicht zugänglich sein, um ausreichend große Mengen für die Abscheidereihen herstellen zu können,
- bei Raumtemperatur und zumindest leichtem Lichteinfall stabil sein,
- unzersetzt in die Gasphase überführbar sein,
- sich bei moderaten Temperaturen (bis 700 °C) möglichst vollständig zu Titancarbid zersetzen und
- keine korrosiven Nebenprodukte entwickeln.

Bereits die ersten drei Aspekte stellen dabei eine Herausforderung dar. Wie in Abschnitt 3.2.4 erwähnt sind Organotitanverbindungen in der Regel thermisch sehr instabil und anfällig für Zersetzungsreaktionen. Bei der Synthese kommt es in einem nicht unerheblichen Maß zu Konkurrenz- und Nebenreaktionen, zu denen die thermische und die photoinduzierte Zersetzung, sowie die durch Lithium- oder Magnesiumverbindungen induzierte Reduktion gehören.<sup>[111]</sup> Die thermische Zersetzung ist nicht immer vollständig abwendbar, da auch die Produktbildung eine gewisse Aktivierungsenergie benötigt, die der Reaktionslösung in der Regel in Form von Wärme hinzugeführt wird.

Um die Precursoren unzersetzt in die Gasphase überführen zu können, ist es erforderlich, dass der Dampfdruck bereits deutlich unterhalb der Zersetzungstemperatur sehr hoch ist. Dadurch scheidet bereits ein großer Teil an Verbindungen aus. Gerade die sterisch sehr gut stabilisierten Benzylverbindungen des Titans zeigen lediglich ein Verdampfen unter Zersetzung zum Dibenzyl.<sup>[112]</sup> Zur Vermeidung der Bildung korrosiver Nebenprodukte wurde auf die Untersuchung halogener Titanverbindungen verzichtet.

Für vergleichende Untersuchungen wurde der literaturbekannte, bei Raumtemperatur als Feststoff vorliegende TiC-Precursor  $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_4$  synthetisiert. In der Annahme, dass die analoge Silylmethylverbindung  $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ , welche bei Raumtemperatur flüssig vorliegt, einen vergleichbaren



Dampfdruck und ähnliche Zersetzungseigenschaften hat, wurde diese als weitere potentielle Precursorverbindung gewählt. Ergänzend wurde die Verbindung  $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$  synthetisiert, da der  $\text{Cp}^*$ -Rest eine sehr gute sterische Abschirmung bietet und eine hohe Elektronendichte liefert. Diese Verbindung wurde bereits in Ansätzen als TiC-Precursor untersucht<sup>[112]</sup> und soll in dieser Arbeit ebenfalls näher betrachtet werden.

### 3.3.1 Tetraneopentyltitan

Unter den Tetraalkylen der Titanverbindungen gehört das  $\text{TiNp}_4$  zu den stabileren Verbindungen, da die einfachste Form der Zersetzung, die  $\beta$ -H-Eliminierung, auf Grund der fehlenden  $\beta$ -H-Atome nicht stattfinden kann. Zudem schirmt der sperrige Ligand das Titanzentrum sterisch ab und kann das formale Elektronendefizit durch  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -agostische Wechselwirkungen ausgleichen.<sup>[104]</sup> Laut Davidson *et al.*<sup>[43]</sup> werden  $\text{NpLi}$  und  $\text{TiCl}_4$  stöchiometrisch in Hexan zur Reaktion gebracht und bei Raumtemperatur sechs Stunden gerührt. Xue *et al.*<sup>[113]</sup> schlagen vor, anstelle von flüssigem, korrosivem  $\text{TiCl}_4$  das feste THF-Addukt zu verwenden. Dies brachte jedoch keine Vorteile, da der Reaktionsablauf nicht verbessert wurde und ein weiterer Präparationsschritt, nämlich die Adduktsynthese, hinzukam. Auch die Davidson-Synthese wurde nicht exakt übernommen, da sich nach einer Reaktionszeit von sechs Stunden bereits ein großer Teil des Produktes zersetzt hatte. Nach kürzerer Reaktionszeit besteht die Gefahr, dass die Reaktion nicht vollständig abgeschlossen ist, weshalb  $\text{NpLi}$  in leichtem Überschuss zugegeben wurde. Ein Unterschuss an  $\text{TiCl}_4$  hat zudem den Vorteil, dass Komproportionierungsreaktionen zwischen  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{Np}_4\text{Ti}$  unter Bildung deutlich zersetzungsanfälligerer Neopentylchlorokomplexe  $\text{TiNp}_x\text{Cl}_{4-x}$  weitmöglichst unterbunden werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum kann durch Sublimation reines  $\text{Np}_4\text{Ti}$  erhalten werden.

### 3.3.2 Tetrakistrimethylsilylmethyltitan

Der Trimethylsilylmethyl-Rest vom Tetrakistrimethylsilylmethyltitan  $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{-TMS})_4$  hat einen sterisch geringeren Anspruch als der Neopentylrest, weshalb

eine etwas geringere kinetische Stabilität zu erwarten ist. Dennoch ist eine gute elektronische Stabilisierung zu erwarten. Für diese Synthese kann die gut zugängliche Grignard-Verbindung verwendet werden. Nach Collier *et al.*<sup>[111]</sup> wird die Reaktionslösung bei 0 °C für anderthalb Stunden gerührt, filtriert und nach dem Entfernen des Lösemittels destillativ gereinigt, um aus dem braunen Rohprodukt eine gelbe, hochreine Flüssigkeit zu erhalten. Es zeigte sich jedoch, dass eine Erhöhung der Reaktionszeit und der Temperatur notwendig waren, um eine Umsetzung zum Produkt zu erhalten. Durch Kristallisation aus Hexan bei -80 °C kann das Produkt in ausreichender Reinheit für die weitere Verwendung als Precursor gewonnen werden, wodurch auf die aufwendigere Aufreinigung des Rohproduktes durch Destillation verzichtet werden kann.

#### 3.3.3 Pentamethylcyclopentadienyltitantrimethyl

Der  $\pi$ -gebundene Cp\*-Ligand in Cp\*TiMe<sub>3</sub> sorgt für die kinetische Stabilisierung des Titanzentrums und sollte sich vergleichsweise gut thermisch abspalten, da keine stabile Ti-C- $\sigma$ -Bindung gebrochen werden muss. Analog zu Mena *et al.*<sup>[114]</sup> wurde Cp\*TiCl<sub>3</sub> mit Methyllithium stöchiometrisch zum Cp\*TiMe<sub>3</sub> in Hexan umgesetzt. Die Reaktionszeit wurde im Vergleich zur Literatur verkürzt. Den Endpunkt der Reaktion konnte man am Farbverlauf deutlich erkennen; die zunächst rote Suspension wurde langsam gelb. Während des Trocknens kam es zumeist zu einer starken Dunkelfärbung des Feststoffes. Lichtausschluss wirkte sich nicht so stark wie erwartet auf die Stabilität der Reaktionslösung aus.

Zur Aufreinigung wurde, ebenfalls abweichend von der Literatur, eine Sublimation im dynamischen Vakuum (10<sup>-3</sup> mbar) bei einer Ölbadtemperatur von 50 °C und einer Sublimationszonentemperatur von -20 °C durchgeführt. Man erhält das leuchtend gelbe Cp\*TiMe<sub>3</sub>.

## 3.4 Precursorspezifische Eigenschaften der ausgewählten Verbindungen

### 3.4.1 Stabilität bei Raumtemperatur

Die Stabilität der Verbindungen bei Raumtemperatur ist von besonderem Interesse, da es technisch sehr aufwändig wäre, die Precursoren während des Auf- und Ausheizens der Abscheideanlage im Reservoir kühlen zu müssen. Zudem ist die Lagerung und Handhabung im Allgemeinen deutlich einfacher, wenn die Verbindungen eine entsprechende Stabilität aufweisen. Bei  $\text{TiNp}_4$ ,  $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{TMS})_4$  und  $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$  handelt es sich nach der Isolierung vom Lösemittel um stabile Verbindungen, welche bei Raumtemperatur erst nach einigen Stunden registrierbare Zersetzungserscheinungen zeigen.

### 3.4.2 Dampfdruck

Um die Precursorverbindungen vom Reservoir in den Reaktionsraum überführen zu können, müssen diese unzersetzt verdampfbar sein. In den Dampfdrücken liegt jedoch ein großer Unterschied zwischen den hier diskutierten Feststoffen und der Flüssigkeit. Beide Feststoffe können bei Temperaturen um 40 °C zersetzungsfrei in die Gasphase überführt werden. Die Verdampfung des als Flüssigkeit vorliegenden  $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{TMS})_4$  verläuft deutlich langsamer, was auf einen niedrigeren Dampfdruck hindeutet.

### 3.4.3 TGA/DSC-Untersuchungen

Weitere Aufklärung über das thermische Verhalten der potentiellen Precursorverbindungen liefern thermogravimetrische und differentialkalorimetrische Untersuchungen. Es wurden DSC-Kurven sowie der Masseverlust in Abhängigkeit von der Temperatur für alle drei Verbindungen aufgenommen. Ein Temperaturprogramm für eine kombinierte TGA-DSC-Messung wurde von 25 bis 1050 °C mit einer Heizrate von 3 °C/min in einem Argonstrom von 30 ml/min bei Normaldruck aufgenommen. Die Substanzen wurden in offenen Keramiktiegeln vermessen. Vergleichend wurden reine DSC-Kurven bis

### 3. Theoretischer Teil

590 °C aufgenommen, bei denen die Proben in verschlossenen Aluminiumtiegeln vermessen wurden. Die gefundenen Zersetzungstemperaturen geben einen Hinweis auf die für die Gasphasenabscheidung nötigen Temperaturen, sind jedoch unter den Bedingungen der Abscheidung nicht bei exakt derselben Temperatur zu erwarten.

Es können sich bei höheren Temperaturen Verfälschungen ergeben, da es sich bei dem während der Messung über die Probe geleiteten Gasstrom um nicht aufgereinigtes Argon handelte, welches Spuren von Wasser und Sauerstoff enthält.

#### $\text{Np}_4\text{Ti}$

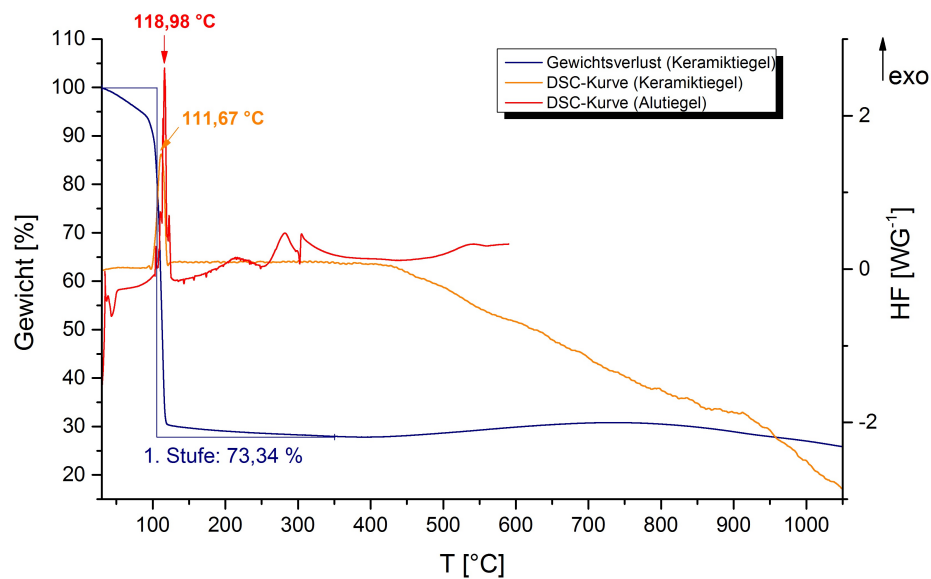


Abbildung 3.11: TGA/DSC-Kurve von  $\text{Np}_4\text{Ti}$

Bei 112 bzw. bei 119  $^{\circ}\text{C}$  ist in Abbildung 3.11 ein exothermer Peak der DSC-Kurve, sowie ein deutlicher Masseverlust der TGA-Kurve zu sehen, was auf eine einstufige Zersetzung bei dieser Temperatur hindeutet. Auffallend ist, dass nach einem zunächst deutlichen Masseverlust bei höheren Temperaturen ein Masseanstieg detektiert wird. Dies lässt sich nur dadurch erklären, dass es zur Reaktion mit einem Bestandteil des Trägergases, vermutlich Sauerstoff,

### 3.4. Precursorspezifische Eigenschaften der ausgewählten Verbindungen

kommt.

Der Masseverlust (5 %) unterhalb von 100 °C deutet darauf hin, dass entweder noch Lösemittelreste vorhanden waren, die verdampfen, oder der Precursor auch unter Normaldruckbedingungen in diesem Temperaturbereich zur Sublimation neigt.

In Abschnitt 3.6.5 wird im Zusammenhang mit der Diskussion des Zersetzungsmechanismus auf die potentiellen Abgangsgruppen eingegangen und im Zusammenhang mit dem Masseverlust betrachtet.

#### $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{TMS})_4$

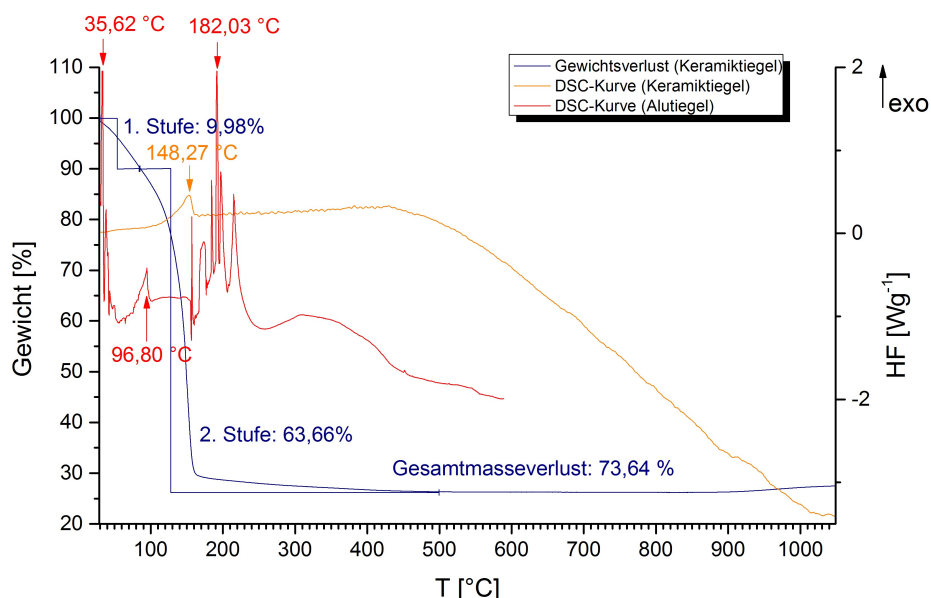


Abbildung 3.12: TGA/DSC-Kurve von  $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{TMS})_4$

Die TGA/DSC-Kurve von  $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{TMS})_4$  (Abbildung 3.12) ist in ihrem Verlauf der Kurve von  $\text{Np}_4\text{Ti}$  ähnlich. Auch hier kommt es zunächst zu einem leichten Masseverlust von ca. 10 % im Temperaturbereich bis 100 °C, um dann schließlich nicht ganz so steil wie bei der Neopentylverbindung, aber deutlich abfallend auf einen Gesamtmasseverlust von 73,64 % zu kommen. Die Maxima der DSC-Kurven sind hier aufgrund der offenbar über einen weiten Temperaturbereich stattfindenden Zersetzung teils verbreitert

### 3. Theoretischer Teil

(für die Messung im Keramiktiegel bei 148 °C) oder in mehrere Maxima aufgeteilt (für die Messung im Alutiegel bei ca. 36 °C für die erste Stufe, von 90 bis 240 °C für die zweite Stufe). Die genaueren Vorgänge werden in einem späteren Abschnitt diskutiert 3.6.5.

#### $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$

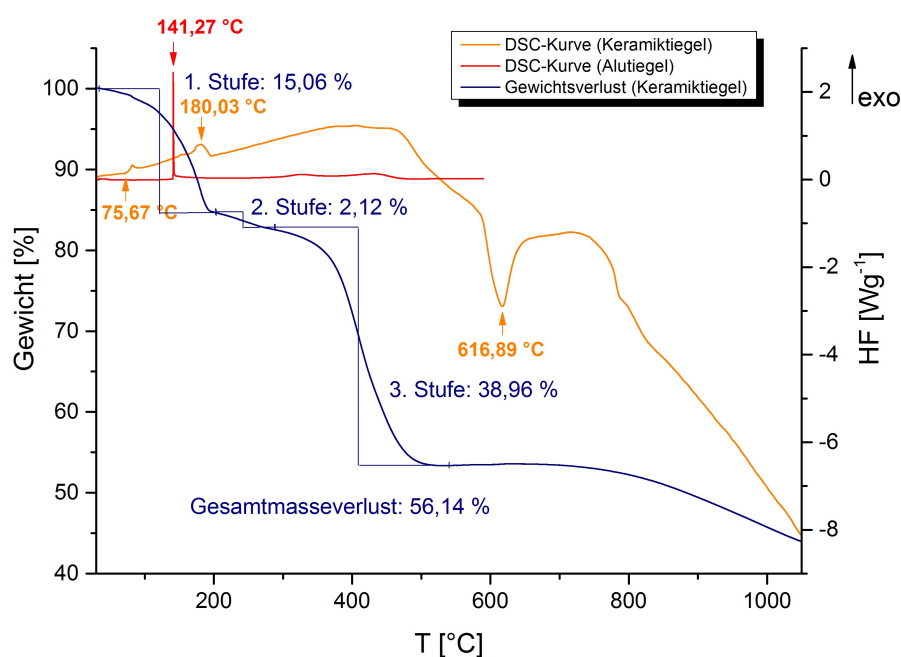


Abbildung 3.13: TGA/DSC-Kurve von  $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$

Die TGA-Kurve für  $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$  (Abbildung 3.13) zeigt einen deutlich niedrigeren Gesamtmasseverlust als die homoleptischen Tetraalkylverbindungen. Ab 550 °C steigt die Masse leicht an und fällt bis 1050 °C um weitere 10 %. Auch hier ist zu vermuten, dass der Masseanstieg auf die Reaktion mit Sauerstoff hindeutet und damit die Reaktionen ab dieser Temperatur deutlich von denen in der sauerstofffreien Atmosphäre unter Abscheidebedingungen abweichen. Insgesamt kann man bei dieser heteroleptischen Verbindung feststellen, dass nicht nur der Masseverlust in dem untersuchten Temperaturbereich niedriger ist, sondern die Zersetzung weniger gleichmäßig verläuft,

### 3.4. Precursorspezifische Eigenschaften der ausgewählten Verbindungen

---

als bei den homoleptischen Verbindungen. Dies zeigt sich in dem verbreiterten Temperaturbereich ( $\Delta T = 500\text{ °C}$ ) für die Zersetzungen und den drei Zersetzungsstufen.

Bei ca.  $76\text{ °C}$  zeigt die DSC-Kurve den Schmelzpunkt der Verbindung an, welcher laut Literatur ( $75\text{-}76\text{ °C}$ )<sup>[114]</sup> und Überprüfung im Schmelzpunktmessgerät ( $79\text{ °C}$ ) in diesem Bereich liegen soll. Die TGA-Kurve zeigt in diesem Temperaturbereich einen leichten Masseverlust, welcher darauf zurückführbar ist, dass mit Erreichen des Schmelzpunktes auch der Dampfdruck der Verbindung erneut ansteigt und so ein Teil des Precursors unzersetzt entweicht. Für eine weitere Diskussion dieser Kurve sei auf Abschnitt 3.6.5 verwiesen.

## 3.5 Verwendete Reaktoren

Die Abscheideexperimente der Precursoren wurden in verschiedenen, teilweise eigens für diese Anwendungen konzipierten Reaktoren durchgeführt. Dabei wurden vorwiegend Cold-Wall Reaktoren verwendet, deren Heizer entweder mittels Widerstandsheizung, Induktion oder Wärmestrahlung auf die gewünschte Temperatur gebracht wurden.

### 3.5.1 Cold-Wall Reaktor mit Glaskörper

Für erste Vorversuche wurde ein volumenminimierter Quarzglaswandreaktor (Abbildung 3.14 und 3.15) entwickelt, der es ermöglicht, kleinste Precursormengen zu verwenden. Die Abscheidung und der Precursor können während des Verlaufs optisch durch die Glaswand beobachtet werden.

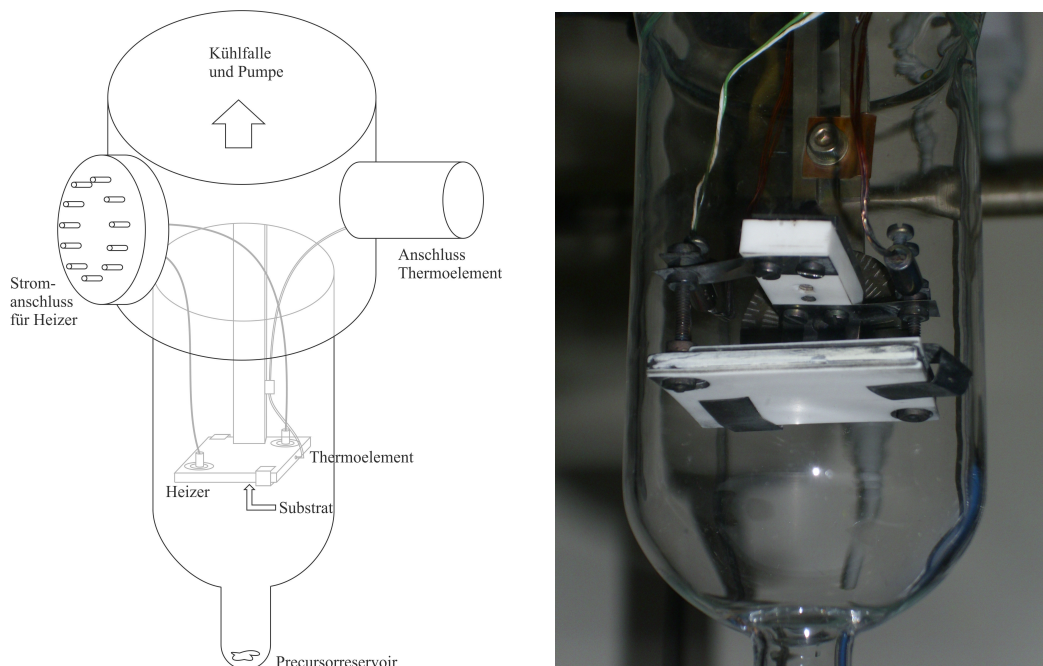


Abbildung 3.14: Quarzglaswandreaktor: Skizze mit Reaktorraum und Precursorreservoir (links), Foto des Reaktors (rechts)

Durch diesen kompakten Aufbau muss der Precursor lediglich über eine extrem kurze Strecke zu dem auf dem Heizer befestigten Substrat geleitet



werden. Dies hat den Vorteil, dass Kondensationsprozesse an den Zuleitungswänden den Strom der kleinen Precursormengen nicht verringern. Zudem ist es je nach Dampfdruck des Precursors notwendig, die Zuleitung zu temperieren, welches sich bei kurzen Abschnitten sehr einfach realisieren lässt. Das Precursorreservoir kann durch Eintauchen in temperierte Bäder auf die gewünschte Temperatur gebracht werden. Während der Aufheizphase des Substratheizers wird das Reservoir beispielsweise mittels flüssigem Stickstoff oder einem Isopropanol-Trockeneisbad gekühlt, um den Dampfdruck des Precursors soweit zu minimieren, dass in diesem Zeitabschnitt noch keine Zersetzung stattfindet. Soll die Abscheidung eingeleitet werden, wird das Kühlbad gegen ein entsprechend temperiertes Ölbad ausgetauscht.

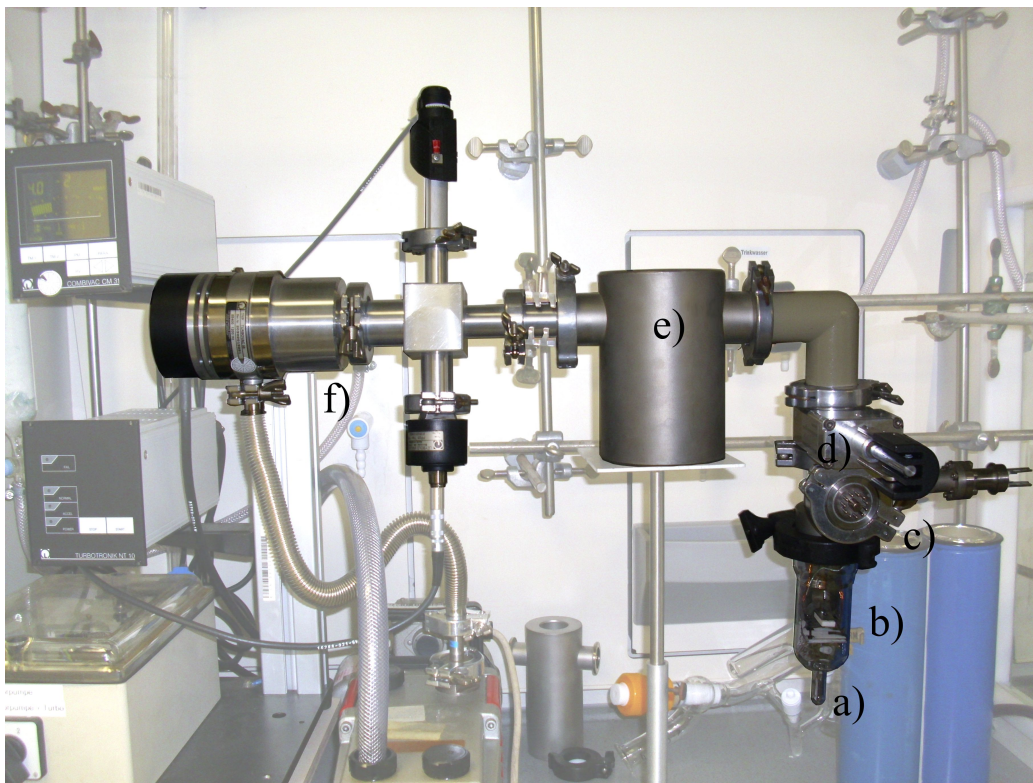


Abbildung 3.15: Quarzglaswandreaktor für Vorversuche: Aufbau mit a) Precursorreservoir, b) Reaktorraum, c) elektrischen Anschlüssen, d) Zwischenventil, e) Kühlfalle und f) Pumpensystem

Vom Reservoir aus strömt der Precursor auf den senkrecht zum Precursor-

strom stehenden Heizer. Es wird ein Keramikheizer (Boralelectric, Fa. Tectra) verwendet, der mittels Widerstandsheizung auf die gewünschte Temperatur geregelt werden kann. Ein in einer seitlichen Bohrung des Heizkörpers befestigtes Thermoelement (Typ K) dient zur Temperaturmessung. Das Substrat wird mit Hilfe von Molybdänblechklammern zentriert auf der Heizerfläche befestigt. Diese „Über-Kopf“-Platzierung des Substrates (mit Precursorzuführung von unten) hat gegenüber einer um  $180^\circ$  gedrehten, liegenden Platzierung (mit Precursorzuführung von oben) den Vorteil, dass im Gasraum gebildete Partikel nicht der Schwerkraft folgend auf dem Substrat ablagern können, sondern eine homogenere Beschichtung entsteht.

Gasförmige Zersetzungsprodukte und nicht umgesetzte Precursormengen strömen vom Heizer in Richtung Pumpensystem. Um die Pumpen vor Ablagerungen und Verunreinigungen zu schonen, werden die kondensierbaren Bestandteile des Gasflusses in einer vorgeschalteten, mit flüssigem Stickstoff gekühlten, Kühlfalle ausgefrohren. Diese ist so konzipiert, dass sie eine möglichst geringe Druckminderung verursacht, dabei aber eine maximal mögliche Menge an kondensierbaren Gasbestandteilen abfängt.

Das Pumpensystem besteht aus Druckmessgeräten, einer Turbomolekularpumpe und einer als Vorpumpe dienenden Drehschieberpumpe.

Das Befüllen mit Precursormaterial muss aufgrund der Luftempfindlichkeit der Precursoren in einer mit Schutzgas gefüllten Glovebox durchgeführt werden. Da das Precursorreservoir nicht separierbar ist, wird hierzu der gesamte Reaktor inklusive Ventil (siehe Abbildung 3.15, Ventil d)) eingeschleust.

#### 3.5.2 Cold-Wall Reaktor mit Metallkörper

Für Experimente bis  $700^\circ\text{C}$  wurde ein Metallreaktor gebaut, der nur ein geringfügig größeres Volumen und eine etwas längere Zuleitungstrecke aufweist als der Vorversuchsreaktor aus Glas. Dieser Reaktor bietet zudem die Möglichkeit, neben dem Precursor zusätzlich Träger- oder Reaktivgas einzuleiten. Das Precursorreservoir ist durch ein Ventil gegenüber der restlichen Anlage separierbar, so dass frühzeitiges Verdampfen vor Abscheidebeginn vermieden

werden kann und der Precursor bequem ohne Einschleusen des gesamten Reaktors abgefüllt werden kann.

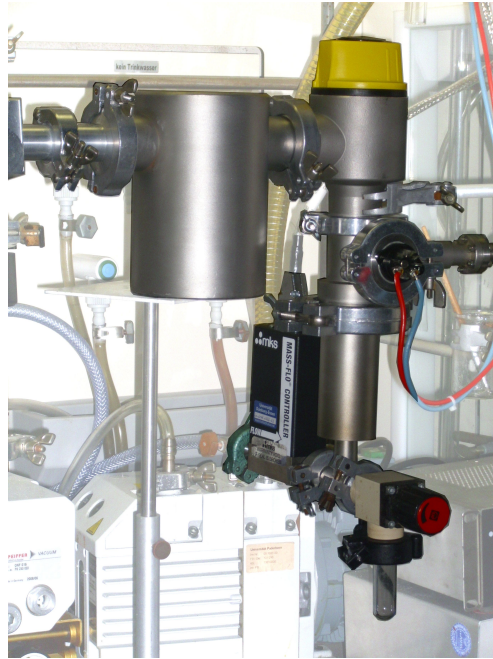
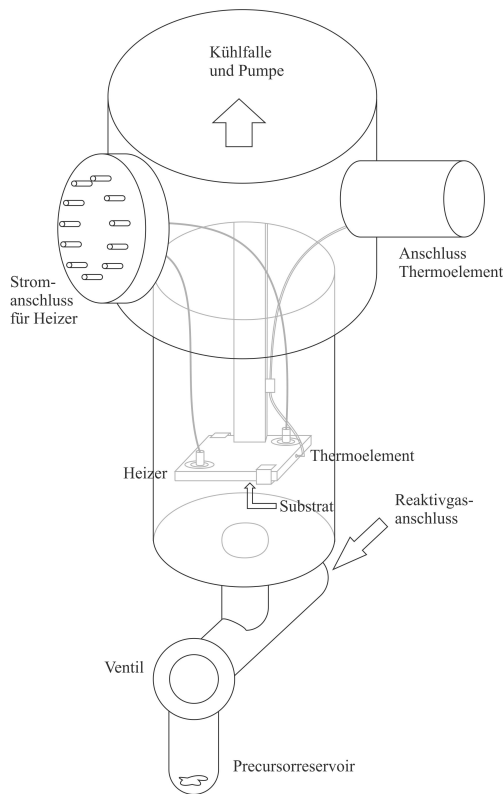


Abbildung 3.16: Cold-Wall Metallreaktor mit separierbarem Precursorreservoir und Träger-/Reaktivgasanschluss

Der Aufbau ermöglicht die Durchführung von Abscheidungen mit und ohne Träger- oder Reaktivgas. Das Gasfluss wird durch einen Masseflussregler (Fa. MKS Instruments) geregelt. Der Heizer und die Pumpanlage sind dieselben wie bei dem Quarzglasreaktor (Abschnitt 3.5.1). Durch die längere Zuleitung zum Substrat, die der Precursor zurücklegen muss, ist es notwendig diese zu heizen. Dadurch wird Kondensation an den kalten Wänden und damit eine Verringerung des Massenflusses vermieden. Hierzu wird ein temperiertes Heizband um Ventil und Zuleitung gelegt. Das Precursorreservoir selbst wird über ein Ölbad temperiert.

### 3. Theoretischer Teil

---

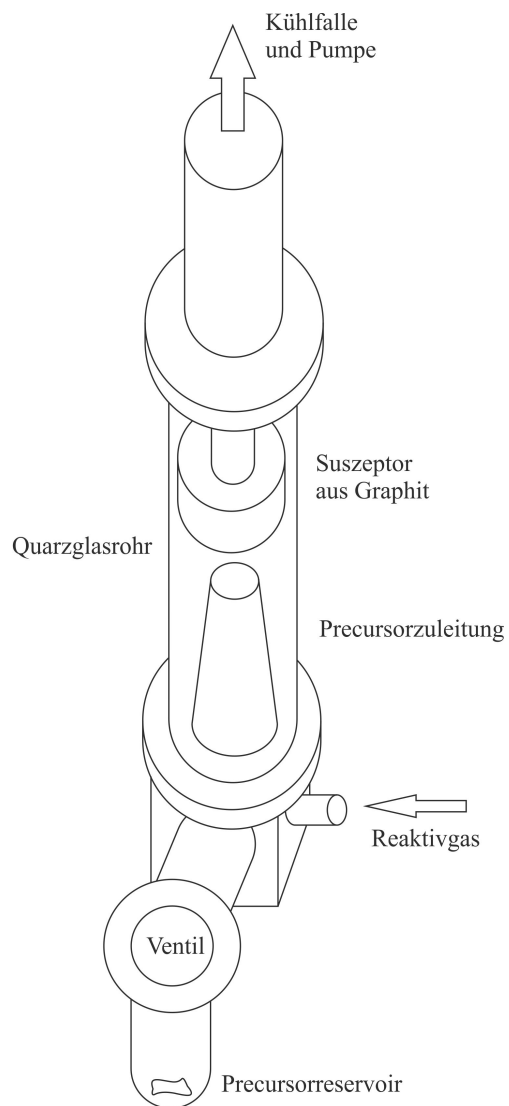


Abbildung 3.17: Skizze (links) und Foto (rechts) der Induktionsanlage

### 3.5.3 Induktiv geheizter Reaktor

Zur Untersuchung der Precursoren bei Abscheidetemperaturen oberhalb von 700 °C wurde ein Reaktor verwendet, dessen Suszeptor, auf welchem das Substrat befestigt ist, induktiv geheizt wird (Abbildung 3.17). Der Suszeptor aus Graphit befindet sich in einem Quarzglasrohr. Die Precursorzuleitung erfolgt von unten und die Zuleitung von Träger- oder Reaktivgas ist ebenfalls möglich. Der Aufbau des Precursorreservoirs entspricht dem im Cold-Wall Reaktor bereits verwendeten Reservoirs (Abschnitt 3.5.2) und lässt sich zum Befüllen separieren. Am oberen Ende des Reaktors befindet sich der Anschluss zum Pumpensystem mit Kühlfalle und Manometer. Um das Quarzglasrohr herum windet sich in der Höhe des Suszeptors eine stromdurchflossene Kupferspirale, welche einen Elektronenfluss im Graphit induziert und somit zu dessen Aufheizen führt. Die Temperatur wird mit einem an den Suszeptor kontaktierten Thermofühler manuell kontrolliert.

Es ist in dieser Anlage möglich, Abscheidungen bis über 1000 °C durchzuführen.

### 3.5.4 Plasmareaktor

Der verwendete Plasmareaktor bietet neben einem Heizer, der auf bis zu 700 °C temperiert werden kann, die Option, ein kapazitatives Plasma einzusetzen, um so die Zersetzung der Precursormoleküle in der Gasphase zu fördern. Die Firma Aurion hat diese Anlage nach unseren Vorgaben gefertigt. So wurde auch hier das Totvolumen möglichst klein gehalten, um mit geringen Precursormengen ausreichend dicke Beschichtungen erreichen zu können. Zudem ist es möglich, den Substrathalter alternativ als Anode oder Kathode zu schalten, so dass Depositions- oder wahlweise Sputterprozesse stattfinden können.

Der grobe Aufbau kann anhand der Skizze in Abbildung 3.18 nachvollzogen werden. Der Reaktorraum enthält zwei Elektroden, wobei die untere durch einen Widerstands-Graphitheizer mittels Strahlung auf die Abscheidetemperatur gebracht werden kann. Im aufgeklappten Zustand ist die untere Elektrode im Reaktor zentriert, während die obere Elektrode am Deckel be-

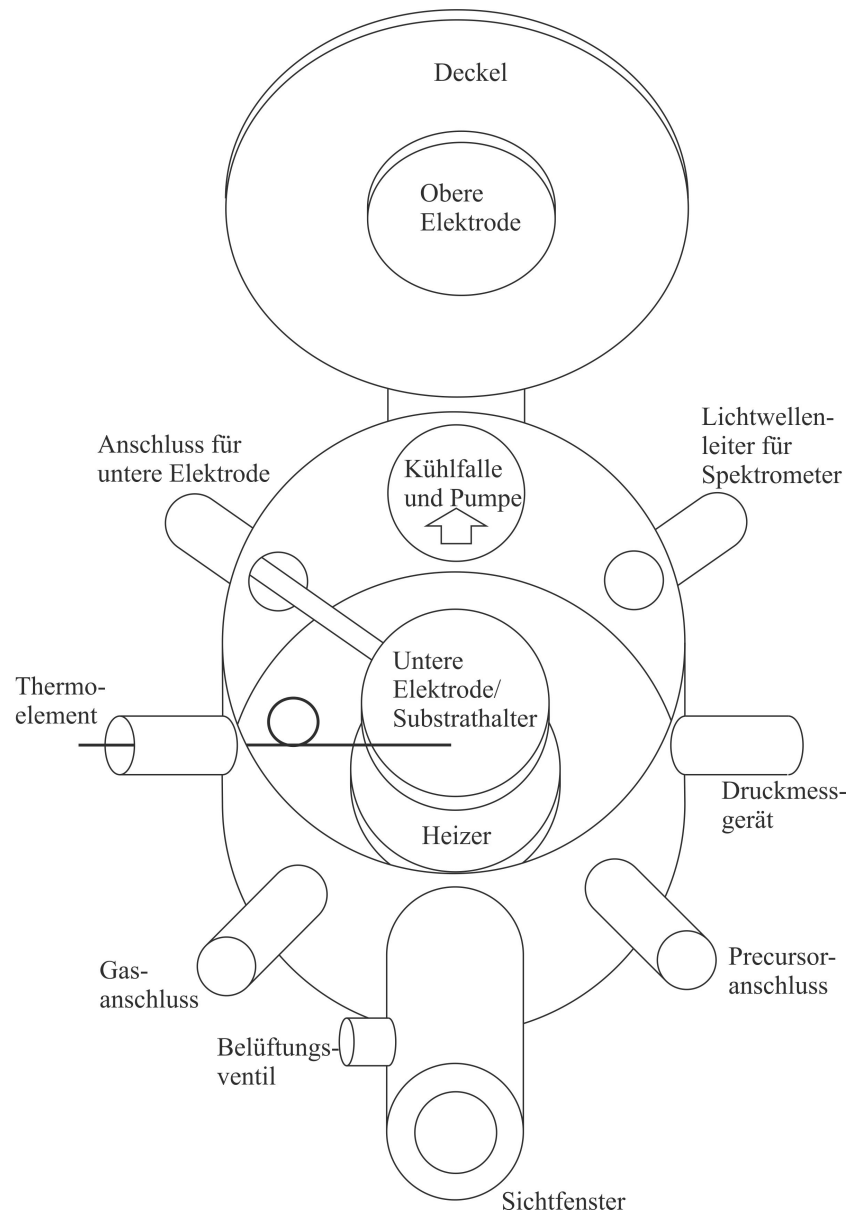


Abbildung 3.18: Skizze der Plasmaanlage mit geöffnetem Deckel



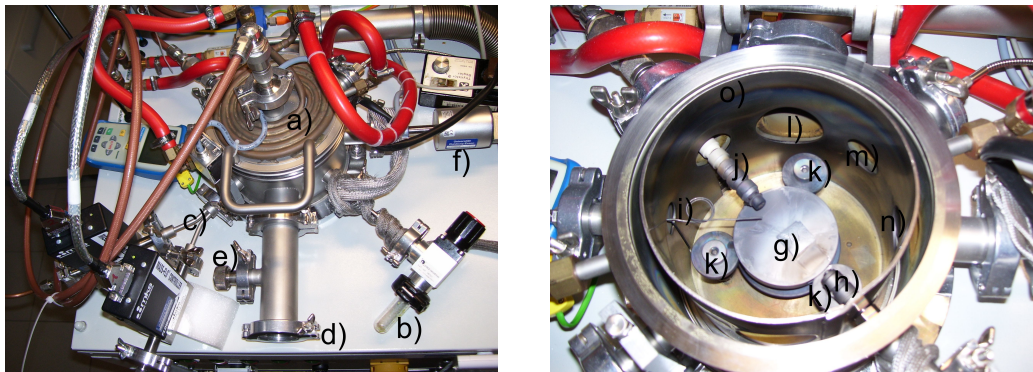


Abbildung 3.19: Bilder der Plasmaanlage von oben mit geschlossenem und geöffnetem Deckel: a) Deckel mit Kühlschleife und roten Wasserschläuchen, sowie mittig dem elektrischen Anschluss für die obere Elektrode, b) Precursorreservoir mit Ventil, c) Gaszufuhr, hier zwei Massflussregler angeschlossen, um ein Gasgemisch einzuspeisen, d) Sichtfenster, e) Belüftungsventil, f) Druckmessgerät, g) untere Elektrode/Substrathalter, h) Austrittsöffnung Precursorzufuhr, i) Thermofühler mit Windung als HF-Widerstand, j) Stromanschluss untere Elektrode, k) Keramikhalter für untere Elektrode, l) Austrittsöffnung zur Pumpe, m) Austrittsöffnung zum Sichtfenster für Spektrometeranschluss, n) Austrittsöffnung zum Druckmessgerät, o) Abschirmblech

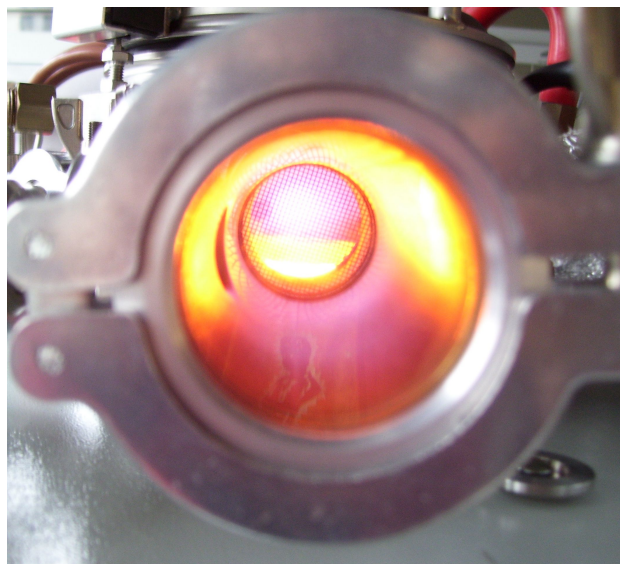


Abbildung 3.20: Blick durch das Sichtfenster in die Plasmaanlage bei einer Heizertemperatur von 700 °C und gezündetem Plasma

festigt nach oben geklappt wird. Die Kammerwände verfügen über eine Wasserkühlung. Seitlich ist diese durch eine doppelte Wand realisiert, der Deckel wird über eine Kupferspirale gekühlt (Abbildung 3.19).

Als Precursorreservoir wird auch hier eine separierbare Variante verwendet. Durch ein Rohr wird der Auslass der Precursorzuführung bis an den Raum zwischen den Elektroden geleitet, um den Precursor gezielt in den Reaktionsraum zu bringen und zu verhindern, dass er an den aktiv gekühlten Wänden kondensiert. Die Reaktiv- und/oder Trägergase werden zusammen über eine Zuleitung in den Reaktor eingebracht. Mittig hinten ist der Auslass, welcher durch eine Kühlfalle hindurch zu einer Drehschieberpumpe führt.

Vorne mittig ist ein Übergangstück angebracht, welches ein Belüftungsventil und ein Sichtfenster enthält, wodurch der Plasmaraum beobachtet werden kann (Abbildung 3.20).

Zur Analyse der Vorgänge im Reaktor stehen ein Thermoelementanschluss mit Thermometer zur Kontrolle der Temperatur, ein Druckmessgerät und ein Sichtfenster mit Verbindung zu einem UV-VIS-Spektrometer zur Verfügung. Die Temperatur wird lediglich mittels Wärmestrahlung bestimmt, da das Kontaktieren des Substrates oder Substrathalters dessen Eigenschaften als Elektrode stören würde und damit der Plasmabetrieb nicht möglich wäre.

Die Plasmaleistung wird von einem HF-Generator der Fa. Hüttinger mit einer Frequenz von 13,56 MHz mithilfe eines Impedanzanpassungsnetzwerkes (Fa. Aurion) über die Elektroden eingespeist. Die maximale Leistung beträgt aufgrund der relativ kleinen Elektroden 100 W.

#### **3.5.5 Hot-Wall Reaktor**

Der Hot-Wall Reaktor bietet die einfachste Möglichkeit, einen Reaktor mit kleinstmöglichem Volumen für NMR-Untersuchungen der flüchtigen Reaktionsprodukte herzustellen. Da es hier lediglich um die Isolierung der unter den Reaktionsbedingungen entstehenden gasförmigen Produkte geht, ist es unerheblich, dass die Abscheidung in Hot-Wall-Reaktoren nicht gezielt auf einem beheizten Substrat, sondern auch großflächig an den heißen Wänden stattfindet.



Für diese Apparatur wurden Quarzglasrohre auf einer Seite abgeschmolzen und auf der anderen Seite mit einem Hülsenschliff versehen. Dieser wird an einem Übergangsstück mit Kernschliff befestigt, welches in ein angeschmolzenes NMR-Röhrchen übergeht und durch einen weiteren Kernschliff über einen Younghahn mit einem Lösemittelkolben verbunden ist.

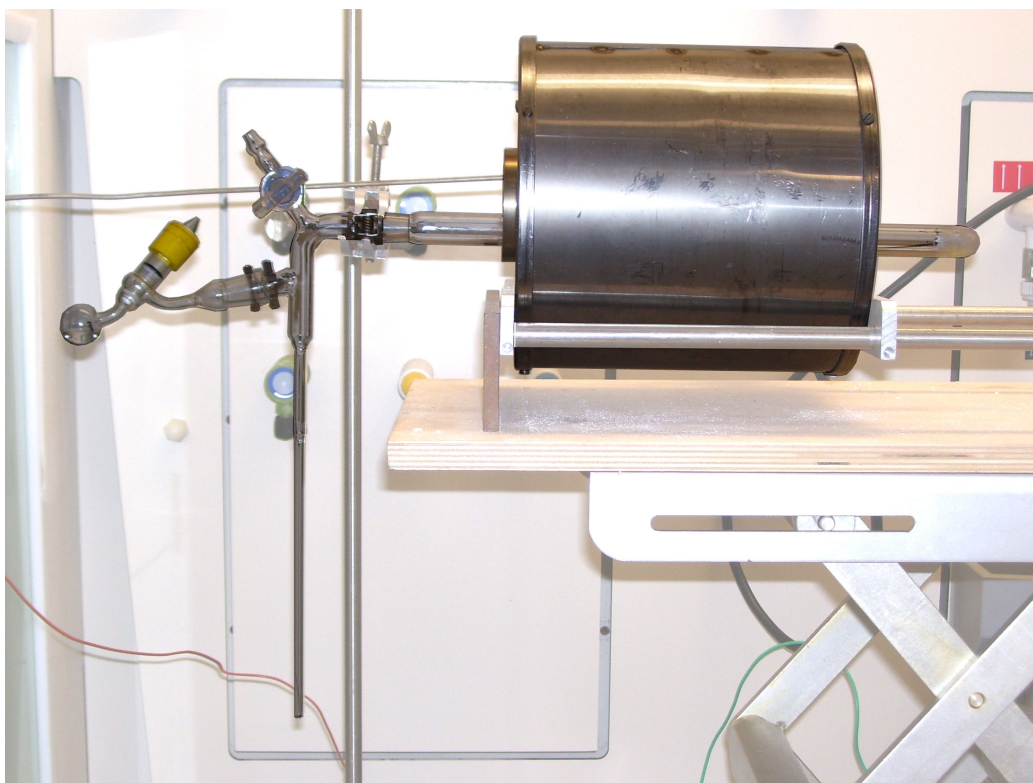


Abbildung 3.21: Hot-Wall-Reaktor für NMR-Untersuchungen der flüchtigen Reaktionsprodukte

Mit dem Reaktor können Abscheidetemperaturen von bis zu 700 °C erreicht werden. Die Abscheidung findet ohne Träger- oder Reaktivgas im statischen Vakuum statt. Zum Befüllen wird der gesamte Glasreaktor eingeschleust. Bevor der befüllte Reaktor über das Ventil B (Abbildung 3.22) evakuiert werden kann, muss der Precursor zur Minimierung seines Dampfdruckes in flüssigem Stickstoff oder Trockeneis gekühlt werden. Ist die Anlage evakuiert, wird ein über das Glasrohr geschobener Röhrenofen aufgeheizt, während der Precursor mit Trockeneis weiter gekühlt wird, um frühzeitiges

### 3. Theoretischer Teil

---

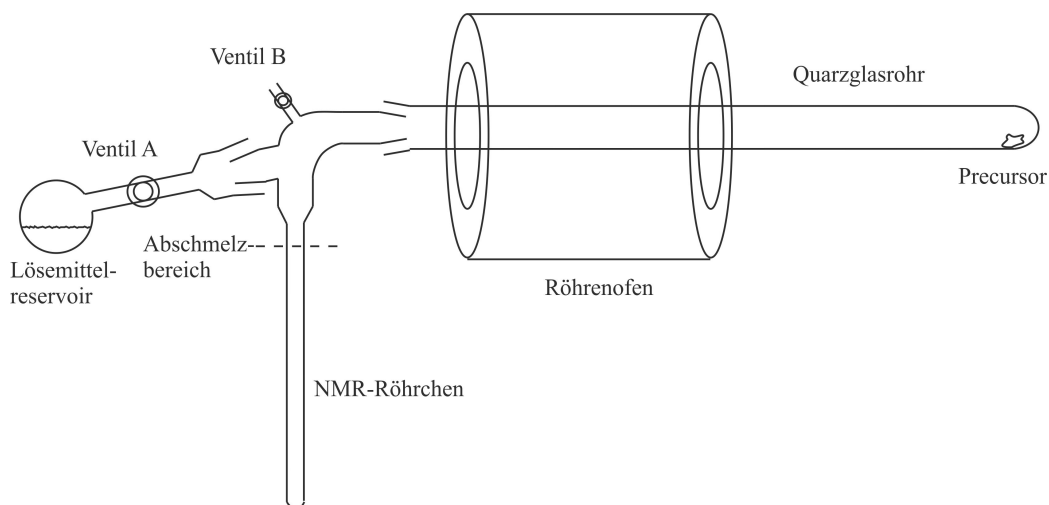


Abbildung 3.22: Skizze des Hot-Wall-Reaktors

Verdampfen zu verhindern. Sobald die Abscheidetemperatur erreicht ist, wird die Kühlung am Precursor entfernt, welcher sich nun durch die Wärmestrahlung aus dem Ofen auf Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur aufheizt. Das NMR-Röhrchen am anderen Ende des Glasrohres wird in flüssigem Stickstoff gekühlt, um flüchtige Reaktionsprodukte aufzufangen. Nach dem Ende der Abscheidung wird das deuterierte Lösungsmittel durch Öffnen des Younghahns (Ventil A) aus dem Lösemittelreservoir in das NMR-Röhrchen umkondensiert. Anschließend wird das NMR-Röhrchen abgeschmolzen und aufgetaut.

## 3.6 Ergebnisse der Abscheidereihen

### 3.6.1 Vorversuche

#### $\text{Np}_4\text{Ti}$

Erste Abscheidungen, die im Vorversuchsreaktor bei einer Verdampfertemperatur von 50 °C, einem Druck von  $10^{-5}$  mbar und Substrattemperaturen bis 200 °C über eine Dauer von 1 h durchgeführt wurden, führten zu keinem nachweisbaren Materialfilm.

Ab einer Substrattemperatur von 250 °C kann man eine bräunliche Filmbildung beobachten, aber erst ab 400 °C ist die innerhalb einer Stunde gewachsene Schicht dicker als 1  $\mu\text{m}$ .

Tabelle 3.4: Temperaturabhängige Zusammensetzung\* und Schichtdicke der Filme aus Vorversuchen mit  $\text{Np}_4\text{Ti}$

Temperatur [°C]	Ti [At-%]	C [At-%]	O [At-%]	Si [At-%]	C/Ti	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]
400	22,07	58,71	18,11	1,11	2,7	1,1
450	23,06	57,90	17,53	1,51	2,5	1,9

\*zur Quantifizierung siehe Abschnitt 4.2

Tabelle 3.4 zeigt für die bei 400 und 450 °C durchgeführten Abscheidungen ein der  $\text{TiC}$ -Stöchiometrie nahekommendes Verhältnis von Kohlenstoff zu Titan und die temperaturabhängige Schichtdicke der erhaltenen Filme. Dies passt zu den Ergebnissen von Smith *et al.*,<sup>[96,99]</sup> die bei Abscheidetemperaturen von 570 °C ein Verhältnis von 2,6:1 für C:Ti finden. Da die Abscheidung bei 350 °C eine deutlich dünnere Schicht ergab ( $\ll 1\mu\text{m}$ ) und von 400 auf 450 °C die Dicke ansteigt, lässt sich hieraus die erwartete Tendenz ablesen, dass die Schichtdicke und damit die Geschwindigkeit des Schichtwachstums bei erhöhter Temperatur ansteigt. Bei diesen Vorversuchen wurde außerdem eine leichte Zersetzung des Precursormaterials im Reservoir beobachtet. Aufgrund dieser Ergebnisse werden für weitere Experimente in dem Metall-Cold-Wall Reaktor folgende Parameter festgelegt:

### 3. Theoretischer Teil

---

- Druck und Abscheidezeit werden beibehalten
- Substrattemperaturen ab 350 °C werden untersucht
- Verdampfertemperatur des Precursors wird etwas gesenkt

#### **Cp\*TiMe<sub>3</sub>**

Unter analogen Bedingungen wie bei den Vorversuchen mit dem Precursor Np<sub>4</sub>Ti wurden auch Vorversuche mit Cp\*TiMe<sub>3</sub> durchgeführt. Da sowohl die Ergebnisse der TGA-Untersuchungen, als auch Voruntersuchungen einer anderen Arbeit<sup>[112]</sup> eine höhere Zersetzungstemperatur als die von Np<sub>4</sub>Ti zeigten, wurden für die Vorversuche Temperaturen ab 400 °C gewählt. Sichtbare Abscheideergebnisse wurden erst ab 500 °C erhalten und die Schichtdicken reichten erst ab 600 °C zur Quantifizierung mittels EDX aus. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.5 aufgelistet.

Tabelle 3.5: Temperaturabhängige Zusammensetzung\* und Schichtdicke der Filme aus Vorversuchen mit Cp\*TiMe<sub>3</sub>

Temperatur [°C]	Ti [At-%]	C [At-%]	O [At-%]	Si [At-%]	C/Ti	Dicke [µm]
600	9,74	82,40	7,38	0,48	8,5	1,3
700	12,00	86,09	1,79	0,11	7,2	3,0

\*zur Quantifizierung siehe Abschnitt 4.2

Auch hier wurde Zersetzung im Precursorreservoir beobachtet. Außerdem erhielt der Glaskörper des Reaktorraumes mit Beginn der Abscheidung schnell eine intensive dunkle Beschichtung, so dass die optische Verfolgung der Abscheidung nicht mehr möglich war. Dies spiegelt sich auch in der TGA-Kurve wieder, die zwar auch noch bei hohen Temperaturen einen Masseverlust zeigt, jedoch bereits ab 400 °C einen deutlichen Zersetzungsfortschritt zeigt, der offenbar auch auf den durch Wärmestrahlung unbeabsichtigt geheizten Wänden stattfindet. Die Parameter für weitere Experimente in dem Metall-Hot-Wall Reaktor werden wie folgt festgelegt:

- Druck und Abscheidezeit werden beibehalten
- Substrattemperaturen ab 500 °C werden untersucht
- Verdampfertemperatur des Precursors wird etwas gesenkt
- zusätzlich werden Abscheidungen im Wasserstoffstrom durchgeführt

### **$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$**

Mit dem Precursor  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$  wurden keine Vorversuche durchgeführt. Die relativ großen Ansätze erlauben das direkte Einsetzen größerer Precursormengen, so dass die Anlagen mit separierbarem Precursorreservoir verwendet werden können. Die Bedingungen für die Abscheidung orientieren sich an den beiden anderen Precursoren.

### **3.6.2 Atomare Zusammensetzung und Kristallinität der Beschichtungen**

Mit Hilfe der Ergebnisse aus den Vorversuchen konnten in den verschiedenen Reaktoren systematische Untersuchungen zur Zusammensetzung und Kristallinität der Beschichtungen in Abhängigkeit vom verwendeten Precursor, den Substrattemperaturen und einigen weiteren Parametern durchgeführt werden. Diese werden nach Precursoren eingeteilt vorgestellt, da dieser entscheidend dafür war, welche Reaktorarten verwendet wurden.

#### **Zusammensetzung und Kristallinität der Beschichtungen mit $\text{Np}_4\text{Ti}$**

Die Materialfilme aus dem Neopentyl-Precursor zeigten bereits in den Vorversuchen bis 450 °C durch EDX-Untersuchungen ein C:Ti-Verhältnis von 2,5, welches dem gewünschten Verhältnis für TiC und den Ergebnissen von Smith *et al.* <sup>[96,99]</sup> nahekommt. Die genaue Quantifizierung mittels EDX ist nicht möglich (siehe Anmerkung in Abschnitt 4.2).

Es wurden zur Ermittlung der optimalen Substrattemperatur eine Reihe von Abscheidungen mit variierenden Substrattemperaturen von 450 bis 700 °C unter ansonsten identischen Bedingungen durchgeführt. Dazu bot

### 3. Theoretischer Teil

sich die Verwendung des Cold-Wall Metallreaktors (Abschnitt 3.5.2) an, da in diesem Temperaturbereich ausreichend exakt temperiert werden kann. Das Precursorreservoir wurde mit ca. 100 mg Precursor befüllt, so dass nach einer Stunde Abscheidenvorgang noch ein Rest im Reservoir verblieb. Die Temperatur zur Verdampfung des Precursors betrug 45 °C, der Reaktordruck  $10^{-5}$  mbar. Für eine Abscheidung wurde das Substrat zunächst für eine Stunde bei der für die Abscheidung vorgesehenen Substrattemperatur ausgeheizt, bevor der Precursor durch Öffnen des Ventils in den Reaktorraum einströmen konnte und damit die Abscheidung eingeleitet wurde. Nach einer Stunde wurde die Precursorzufuhr unterbrochen und nach einstündigem Nachtempern die Substrattemperatur langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. In Tabelle 3.6 sind die Zusammensetzungen der Schichten bei den jeweiligen Abscheidetemperaturen aufgelistet.

Tabelle 3.6: Temperaturabhängige Zusammensetzung\* und Schichtdicke der Filme aus den  $\text{Np}_4\text{Ti}$ -Abscheidungen

Temperatur [°C]	Ti [At-%]	C [At-%]	O [At-%]	Si [At-%]	C/Ti	Dicke [µm]
450	23,10	57,86	17,93	1,11	2,50	1,9
550	27,44	62,38	9,06	1,12	2,27	3,3
600	30,67	58,07	9,67	1,59	1,89	3,4
650	30,07	53,22	12,32	4,39	1,77	3,7
700	31,60	52,65	11,27	4,48	1,67	4,0

\*zur Quantifizierung siehe Abschnitt 4.2

In der Reihe der temperaturvariierten Abscheidungen beobachtet man erwartungsgemäß mit steigender Temperatur eine Verringerung des C:Ti-Verhältnisses. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei höheren Temperaturen die Zersetzung zu flüchtigen organischen Produkten und die Desorption dieser Precursorbestandteile begünstigt werden.

Die Pulverdiffraktometrie im streifenden Einfall (Abbildung 3.23) zeigt deutlich erkennbare Reflexe für Titancarbid. Mit steigender Substrattemperatur werden die Reflexe erwartungsgemäß schärfer, da die Ordnung zunimmt

und sich die kristallinen Zonen in der Beschichtung ausweiten.

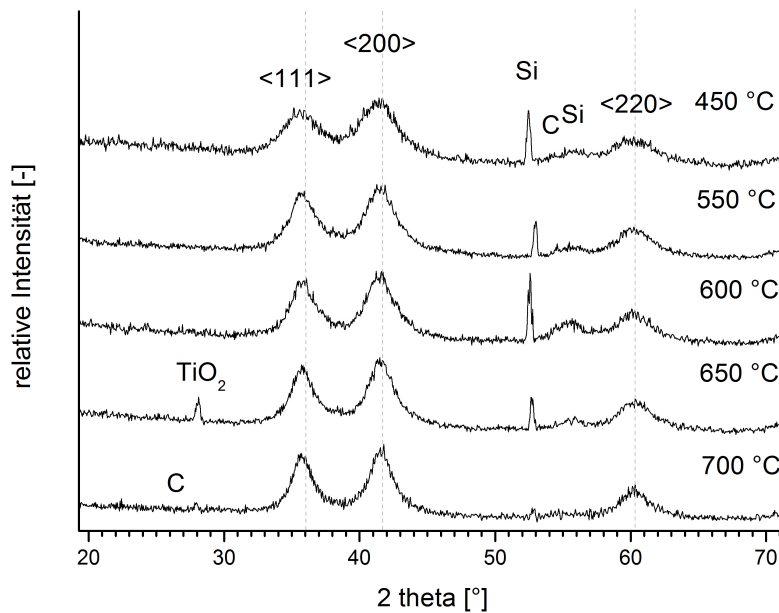


Abbildung 3.23: Pulverdiffraktogramme der Temperaturstudien mit Beschichtungen aus dem Neopentylprecursor, markiert sind der  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 200 \rangle$  und  $\langle 220 \rangle$ -Reflex für TiC

Für die Interpretation der Ramanspektren wurde ein Referenzspektrum von kommerziell erhältlichem TiC-Pulver aufgenommen (Abbildung 3.24). Die Ramanspektroskopie kann außerdem gut zur Differenzierung verschiedener Kohlenstoffmodifikationen und -strukturen angewendet werden. Amorphe Kohlenstoffe weisen beispielsweise zwei deutliche Absorptionsbereiche auf, welche durch Schwingungen  $sp^2$ -hybridisierter Kohlenstoffatome entstehen. Eine davon wird als G-Bande („graphitic“) bezeichnet und liegt im Bereich um 1500 bis 1680  $cm^{-1}$ . Sie entsteht durch Streckschwingungen  $sp^2$ -hybridisierter Kohlenstoffatome. Im reinen Graphit (HOPG, Highly Oriented Pyrolytic Graphite) tritt ausschließlich diese Mode auf. Sobald die Ordnung niedriger wird, die Defektstellen also zunehmen werden die Auswahlregeln aufgeweicht und es kommt zur Verbreiterung der Linie sowie zur Entste-

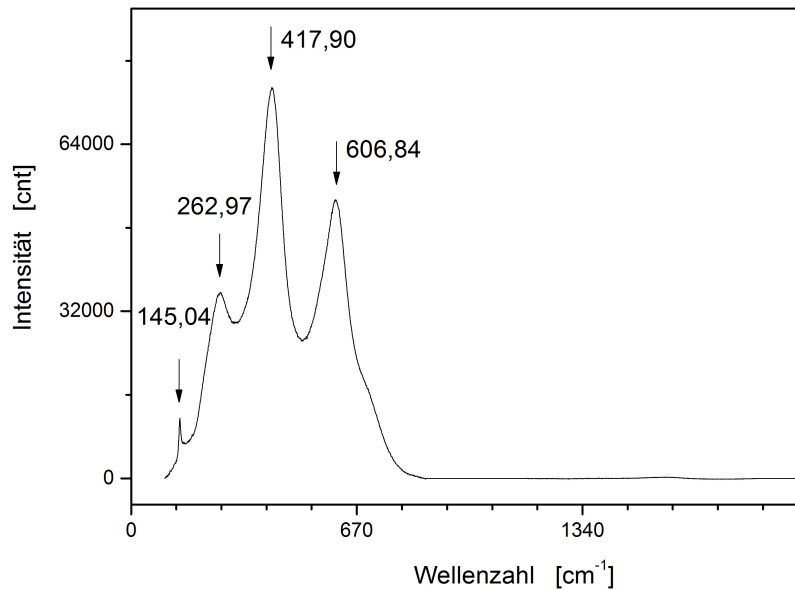


Abbildung 3.24: Ramanspektrum von TiC-Pulver

hung einer weiteren deutlichen Bande, der D-Linie („disorder“) im Bereich von ca. 1360 bis 1400  $\text{cm}^{-1}$ . Diese Bande entsteht durch die zentrosymmetrischen Streckschwinungen in Kohlenstoff-Ringstrukturen (siehe Abbildung 3.25).<sup>[115–117]</sup>

Amorpher Kohlenstoff zeigt schließlich nur noch eine stark vorbereiterte Bande über beide Bereiche hinweg. Dies ist in Abbildung 3.26 veranschaulicht.<sup>[115]</sup>

Nahe der D-Line des  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffs liegt, bei ca. 1330  $\text{cm}^{-1}$  die Bande für  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenstoff (Diamant). Die relativen Signalintensitäten für die verschiedenen Hybridisierungszustände sind stark von der anregenden Wellenlänge abhängig. Beispielsweise sind bei kleiner Anregungswellenlänge die Banden für  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenstoff im Verhältnis zu denen für  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoff größer als bei langwelliger Anregung. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die  $\pi$ -Bindungen von  $\text{sp}^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff im langwelligen Bereich besonders gut adsorbieren. Die Lage und Breite der Banden wird auch durch die Größe der Kristallite beeinflusst. Mit sinkender Teilchengröße kommt es zur Verschiebung des Signals zu niedrige-



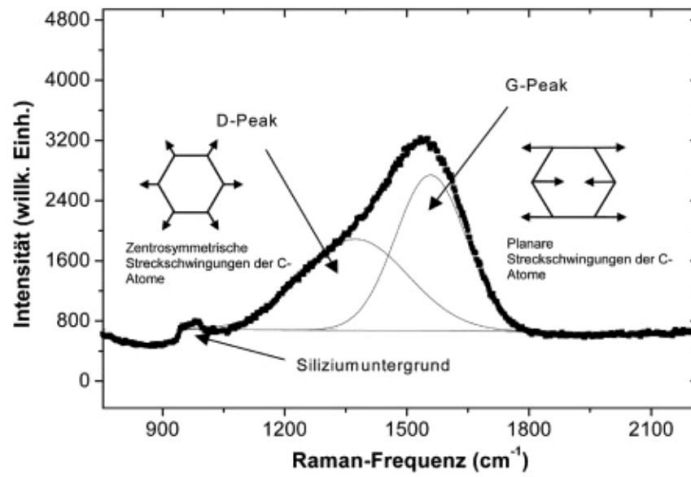


Abbildung 3.25: Ramanspektrum von amorphem Kohlenstoff mit zugehörigen Schwingungen

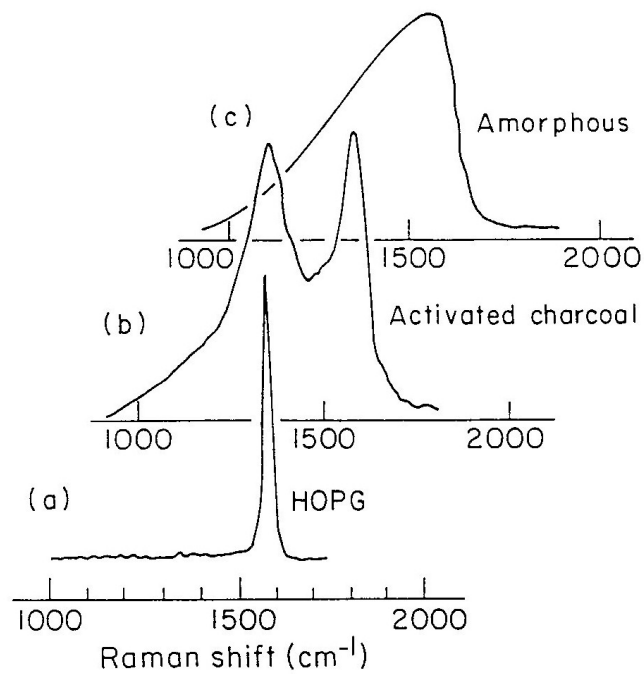


Abbildung 3.26: Kohlenstoffmodifikationen in der Ramanspektroskopie<sup>[115]</sup>

### 3. Theoretischer Teil

---

ren Wellenzahlen und einer Verbreiterung der Bande. Spannungen, Defekte und Fremdatome liefern weitere Verschiebungen und Ausbildung neuer Banden.<sup>[116–118]</sup>

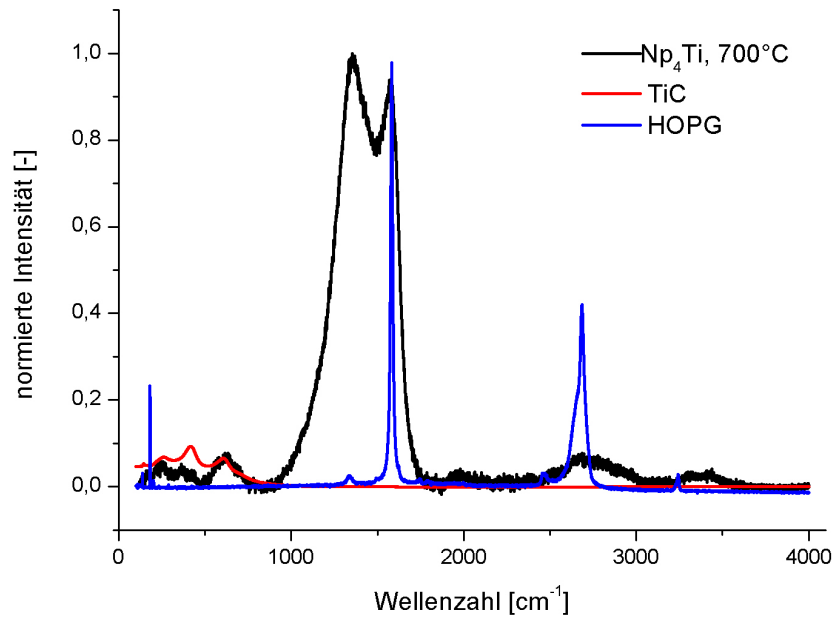


Abbildung 3.27: Ramanspektrum für die Abscheidung bei 700 °C mit Neopentylprecursor

Das Ramanspektrum des bei 700 °C erhaltenen Films wird mit unter analogen Bedingungen aufgenommenen Referenzspektren von TiC und HOPG überlagert dargestellt (Abbildung 3.27). Es zeigt nur wenig ausgeprägte Signale im Bereich der TiC-Schwingungen, stattdessen aber deutliche Banden von C-Schwingungen bei 1357 cm<sup>-1</sup> und 1572 cm<sup>-1</sup>. Während die Bande bei 1572 cm<sup>-1</sup> eindeutig der G-Bande für graphitischen Kohlenstoff zugeordnet werden kann, ist die Zuordnung der Bande bei 1357 cm<sup>-1</sup> nicht eindeutig, da keine anregungswellenlängenabhängigen Messungen durchgeführt wurden, um festzustellen, ob es sich um die D-Linie für Graphit oder diamantartigen Kohlenstoff handelt. Es besteht offenbar ein Anteil nicht-carbidischen Kohlenstoffs im Materialfilm, was sehr gut zu dem erhöhten C-Anteil (EDX)

passt. Zudem ist nicht auszuschließen, dass der Bereich der Titancarbid-schwingungen auch von Titandioxidschwingungen überlagert ist. Dies deckt sich mit einem nicht unwesentlichen Anteil detektierten Sauerstoffs im EDX und einem zumindest bei der Beschichtung bei 650 °C deutlich sichtbaren Reflex für  $\text{TiO}_2$  im Beugungsspektrum.

Der Kohlenstoff liegt in der Beschichtung offenbar in Teilen als graphitischer Kohlenstoff vor. Dass dies im XRD-Spektrum nicht detektiert wird, kann auf eine zu geringe Ordnung hindeuten. Da der Absorptionskoeffizient für Cu- $K_\alpha$  von Kohlenstoff um ein Vielfaches unter dem von Titancarbid liegt, ist graphitischer Kohlenstoff nur im großen Überschuss neben TiC detektierbar.

Es ist zudem anzunehmen, dass sich bei den niedrigen Substrattemperaturen noch nicht vollständig zersetzte, organische Reste in dem Materialfilm befinden, welche den durch die Elementanalyse gefundenen Überschuss an Kohlenstoff erklären.

Die Herkunft des Sauerstoffs für einen möglichen Einbau in die Schichten während der Abscheidung bei höheren Temperaturen sind Sauerstoffeinbrüche in der Abscheideanlage.

Die Ergebnisse von Kaloyeros *et al.* und Girolami *et al.* [36,37,98] können nicht bestätigt werden, da unterhalb von 250 °C keine Beschichtungen erhalten wurden. Stattdessen wird eine gute Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Smith *et al.* [96,99] gefunden. Diese haben bei ihren Untersuchungen ab 300 °C das stöchiometrische Verhältnis von Ti:C 1:1 ebenfalls nicht erreicht, sondern erhalten bei 570 °C ein Verhältnis von 1:2,6. Dies ist etwas ungünstiger, als es in dieser Arbeit bei vergleichbaren Temperaturen gefunden wurde, liegt aber in derselben Größenordnung. Die Charakterisierung durch Smith *et al.* erfolgte durch AES-Tiefenprofile.

#### **Zusammensetzung und Kristallinität der Beschichtungen mit $(\text{Me}_3\text{Si-CH}_2)_4\text{Ti}$**

**Abscheidungen bis 700 °C im Metallreaktor** Aufgrund der Experimente mit dem Neopentylprecursor wurde für die Beschichtungen mit  $(\text{Me}_3\text{Si-}$

### 3. Theoretischer Teil

$(\text{CH}_2)_4\text{Ti}$  zunächst der Temperaturbereich von 550 - 700 °C untersucht. Hierzu wurde der Cold-Wall-Metallreaktor verwendet. Die Ölbadtemperatur für das Precursorreservoir wurde auf 35 °C festgelegt, da sich der Precursor bei der destillativen Aufreinigung als temperaturlabil herausgestellt hat. Der Reaktordruck von  $10^{-5}$  mbar und die Festlegung der Abscheidezeit auf vier Stunden greifen ebenfalls auf die Destillationserfahrungen zurück, da diese gezeigt haben, dass der Dampfdruck des Precursors sehr niedrig ist. Das Precursorreservoir wurde mit ca. 150 mg Precursor gefüllt. Das Vorgehen für die Abscheidung inklusive Ausheizen und Nachtempern wurde ebenso durchgeführt, wie es für den Precursor  $\text{Np}_4\text{Ti}$  beschrieben wurde. Die Ergebnisse der temperaturvariieren Abscheidungen auf Siliziumsubstraten sind in Tabelle 3.7 aufgelistet.

Tabelle 3.7: Temperaturabhängige Zusammensetzung\* und Schichtdicke der Filme aus den  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$ -Abscheidungen auf Siliziumsubstraten

Temperatur [°C]	Ti [At-%]	C [At-%]	O [At-%]	Si [At-%]	C/Ti	O/Ti	Dicke [µm]
550	12,34	56,64	11,61	19,40	4,59	0,9	1,0
600	12,24	60,65	6,73	20,38	4,96	0,55	3,3
650	12,84	62,66	2,06	22,44	4,88	0,16	3,5
700	12,33	62,99	2,53	22,15	5,11	0,21	4,0

\*zur Quantifizierung siehe Abschnitt 4.2

Betrachtet man den temperaturabhängigen Verlauf der Schichtzusammensetzungen, ist ab 550 °C Substrattemperatur keine signifikante Verbesserung des C-Ti-Verhältnisses zu verzeichnen.

Da der Precursor selbst Siliziumbestandteile aufweist, wurde zur Klärung, ob und zu welchem Anteil dieses in die Schichten eingebaut wird, eine Abscheidung bei 550 °C auf einem Stahlblech durchgeführt, dessen Siliziumgehalt gering ist. Hierdurch sollte sichergestellt werden, dass der detektierte Siliziumgehalt nicht von dem Substrat herrührt.

### 3.6. Ergebnisse der Abscheidereien

Vergleicht man den Siliziumgehalt im Substrat mit dem der Schicht, wird klar, dass es bei der Zersetzung des Precursors und der Abscheidung auf dem Blech zu einem Einbau von Silizium in den Materialfilm kommt (Tabelle 3.8). Dies deckt sich mit den Ergebnissen von Groshens *et al.*,<sup>[95]</sup> die, durch Abscheidungen mit  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$  bei 350 °C einen nicht-stöchiometrisch zusammengesetzten Materialfilm aus Ti, O, C und Si erhielten.

Tabelle 3.8: Zusammensetzung\* des Films mit  $(\text{TMSCH}_2)_4\text{Ti}$  auf einem Blechsubstrat bei 550 °C und des unbehandelten Blechsubstrates

	<b>Ti</b> [At- %]	<b>C</b> [At- %]	<b>O</b> [At- %]	<b>Si</b> [At- %]	<b>Fe</b> [At- %]	<b>Cr</b> [At- %]	<b>Ni</b> [At- %]	<b>C/Ti</b>
Schicht	11,95	55,65	17,52	13,84	0,57	0,33	0,13	4,66
Blech	0,00	29,14	0,91	0,45	50,41	12,70	6,30	

\*zur Quantifizierung siehe Abschnitt 4.2

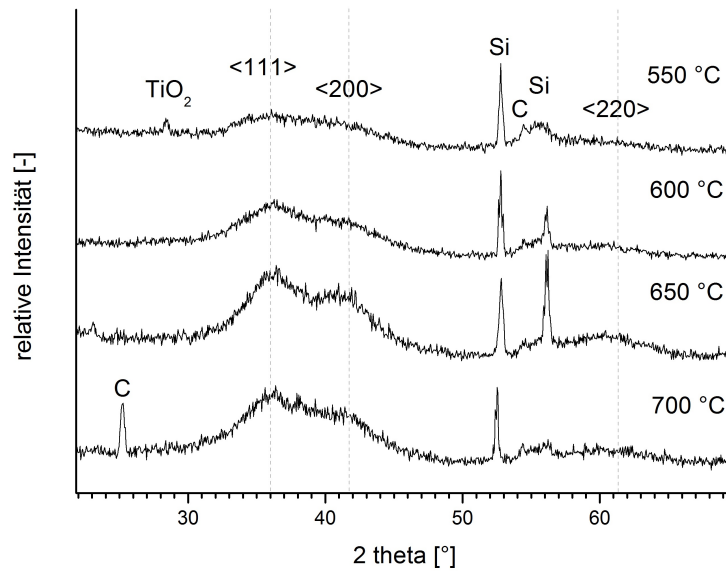


Abbildung 3.28: Pulverdiffraktogramme der Temperaturstudien mit Beschichtungen aus dem Trimethylsilylprecursor bis 700 °C, markiert sind der <111>, <200> und <220>-Reflex für TiC bzw. SiC

Die Intensitäten der Reflexe in den Pulverdiffraktogrammen (Abbildung

3.28) zeigen, dass Ansätze kristalliner Strukturen vorhanden sind. Da die genaue Lage der Reflexe jedoch nicht bestimmbar ist, kann anhand der erhaltenen Beugungsbilder keine sichere Aussage darüber getroffen werden, ob es sich um Siliziumcarbid, Titancarbid, Titansiliziumcarbid oder das Vorliegen dieser Verbindungen nebeneinander handelt. Wie dicht die Reflexe von SiC und TiC nebeneinander liegen, zeigt Abbildung 3.29.

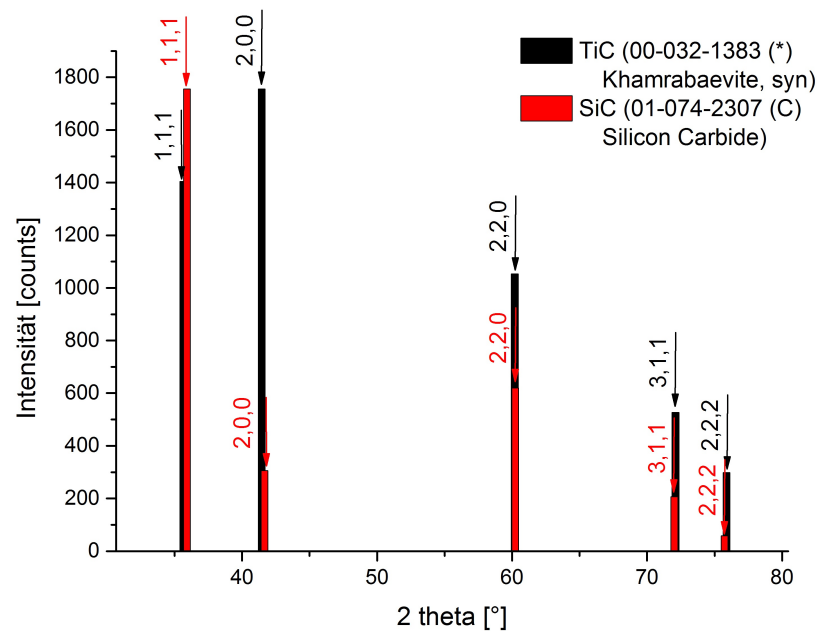


Abbildung 3.29: XRD-Beugungsreflexe für TiC und SiC

Es wird bis 700 °C keine deutliche Abnahme der Halbwertsbreite der Reflexe beobachtet, so dass davon auszugehen ist, dass sich das kristalline Material in einer amorphen Matrix befindet.

Das Ramanspektrum der Beschichtung bei 700 °C in Abbildung 3.30 zeigt ähnlich wie bei den Abscheidungen mit dem Neopentylprecursor einen hohen Kohlenstoffanteil. Der Kohlenstoff dieser Schicht scheint hier allerdings weniger hoch geordnet zu sein. Auch hier ist im Bereich der Banden für TiC-Schwingungen eine deutliche Intensität zu verzeichnen, zusätzlich können intensive Banden bei Wellenzahlen detektiert werden, in denen SiC-Schwingungen zu erwarten sind. Man kann auch hier nicht ausschließen, dass Sauerstoffspezies enthalten sind.

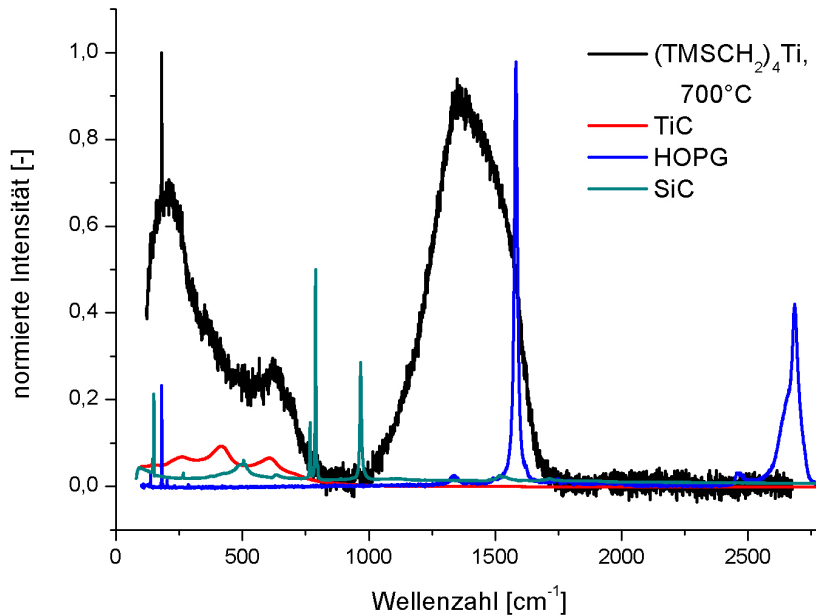


Abbildung 3.30: Ramanspektrum der Beschichtung bei 700 °C mit TMS-Precursor

Offenbar ist bei 550 °C ein Maximum an Sauerstoffeinbau zu verzeichnen, worin die XRD- und EDX-Analysen übereinstimmen. Bei den Abscheidungen bei 700 °C ist laut XRD und EDX-Analysen ein maximierter Kohlenstoffanteil im Film zu verzeichnen.

**Abscheidungen bis 1000 °C im Induktionsreaktor** Um zu untersuchen, inwieweit sich die Beobachtungen der Ergebnisse bis zu einer Substrattemperatur von 700 °C bei höheren Temperaturen fortsetzen, wurden weitere Experimente in dem induktiv geheizten Reaktor (siehe Abschnitt 3.5.3) durchgeführt.

Da die hier verwendeten Dichtungen im Glas-Metall-Übergang nicht hochvakuumdicht waren, wurde im Druckbereich bis  $10^{-3}$  mbar gearbeitet. Die Verdampfertemperatur, sowie die eingesetzte Menge des Precursors wurden übernommen und die Abscheidezeit so angepasst, dass nach Möglichkeit

### 3. Theoretischer Teil

Schichten mit einer Minstdicke von einem Mikrometer erhalten wurden. In diesem Reaktor wurden Substrattemperaturen von 600 bis 1000 °C untersucht.

Das Substrat wurde durch den in dieser Anlage längeren Aufheizprozess bereits über einen längeren Zeitraum bei niedrigeren Temperaturen ausgeheizt. Daher wurde die Zeit des isothermen Ausheizens vor Beginn der Abscheidung auf eine halbe Stunde verkürzt. Der Nachtempervorgang im Anschluss an die Abscheidung wurde für eine Stunde durchgeführt.

Die Ergebnisse der Abscheidungen im induktionsgeheizten Reaktor sind in Tabelle 3.9 aufgeführt.

Tabelle 3.9: Temperaturabhängige Zusammensetzung\* und Schichtdicke der Filme aus den  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$ -Abscheidungen im induktionsgeheizten Reaktor

Temperatur [°C]	Ti [At-%]	C [At-%]	O [At-%]	Si [At-%]	C/Ti	Dicke [µm]
600	7,64	55,46	12,22	24,67	7,26	0,5
700	9,14	56,72	14,77	19,36	6,21	1,0
800	9,69	62,80	4,85	22,66	6,48	1,1
900	10,24	63,62	3,42	22,73	6,21	1,3
1000	13,62	64,04	1,41	20,93	4,70	1,0

\*zur Quantifizierung siehe Abschnitt 4.2

Diese Ergebnisse decken sich hinsichtlich eines bis 900 °C zunächst kaum variierenden C:Ti-Verhältnisses mit den Abscheidungen bis 700 °C im Metall-Reaktor. Auffallend ist, dass das Verhältnis im Induktionsreaktor durchweg schlechter ist, als es bei den vorherigen Abscheidungen der Fall war. Die Ursache hierfür ist in dem deutlich längeren Zuleitungsweg des Precursors zu sehen, wobei aufgrund der extremen Temperaturinstabilität der Verbindung bereits Zersetzungsprozesse eingeleitet werden, bevor der Precursor das Substrat erreicht. Bei 1000 °C sinkt das C:Ti-Verhältnis plötzlich.

Dies spiegelt sich auch in den Pulverdiffraktogrammen (Abbildung 3.31) wider. Eine hohe Kristallinität zeigt sich erst ab 1000 °C. Die Halbwertsbreite



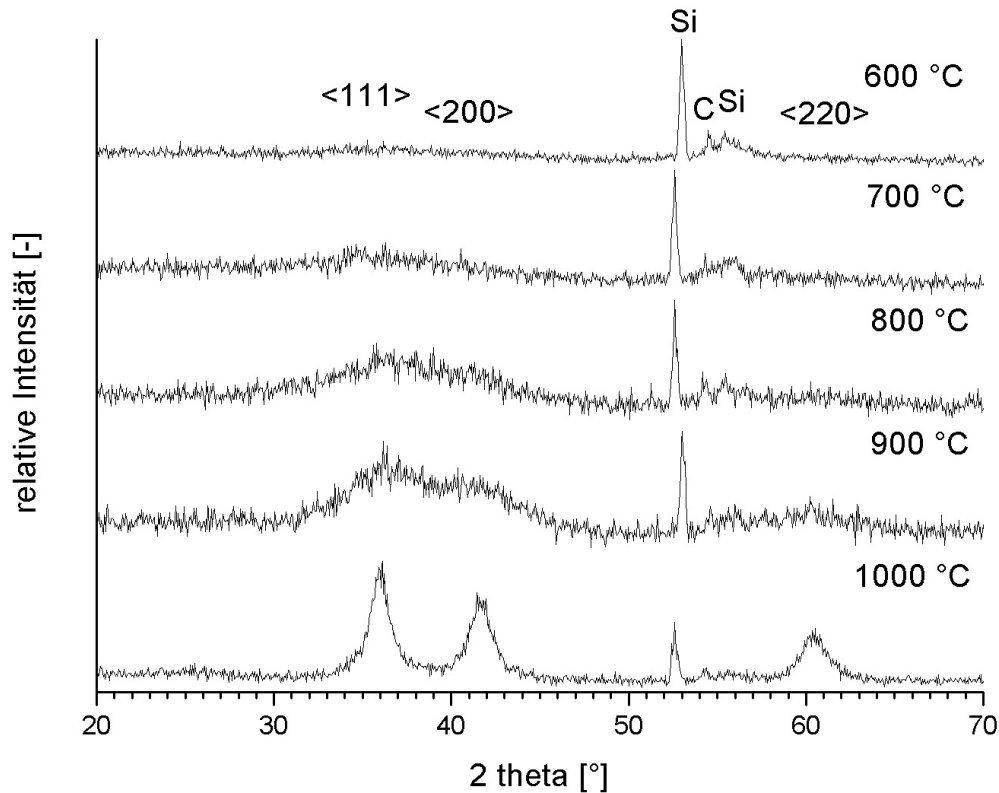


Abbildung 3.31: Pulverdiffraktogramme der Temperaturstudien mit Beschichtungen aus dem Trimethylsilylprecursor bis 1000 °C, markiert sind der  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 200 \rangle$  und  $\langle 220 \rangle$ -Reflex für TiC bzw. SiC

der Reflexintensitäten verringern sich in diesem Temperaturbereich signifikant. Die breiten Maxima der Reflexintensitäten im 1000 °C-Diffraktogramm untermauern die Annahme, dass hier verschiedene Kristallspezies wie Siliziumcarbid und Titancarbid nebeneinander vorliegen. Bei näherer Betrachtung der Diffraktogramme stellt man fest, dass es auch hier Hinweise auf elementaren Kohlenstoff gibt. Bei einem  $2\theta$ -Winkel von etwa 54 ° findet man im 600 und 700 °C-Diffraktogramm Reflexintensitäten. Diese nehmen relativ zur Intensität der TiC/SiC-Reflexe mit steigender Temperatur ab.

Bezogen auf das Titan und Silizium findet man auch in den EDX-Ergebnissen ab 700 °C eine langsam stetige Abnahme des Kohlenstoffgehaltes, wie Tabelle 3.10 zu entnehmen ist.

### 3. Theoretischer Teil

---

Tabelle 3.10: Relatives Verhältnis von Titan, Kohlenstoff und Silizium in Abhängigkeit von der Temperatur

Temperatur [°C]	Ti	C	Si
600	8,70	63,19	28,11
700	10,73	66,56	22,72
800	10,18	66,00	23,82
900	10,60	65,87	23,53
1000	13,81	64,96	21,23

Die besser aufgelösten Intensitäten im Bereich der Raman-aktiven Schwingungen von Graphit für die Beschichtung bei 1000 °C (Abbildung 3.32) zeigen, dass der Kohlenstoff hier deutlich geordneter vorliegen muss, als in dem bei 700 °C im anderen Reaktor erhaltene Materialfilm (Abbildung 3.30).

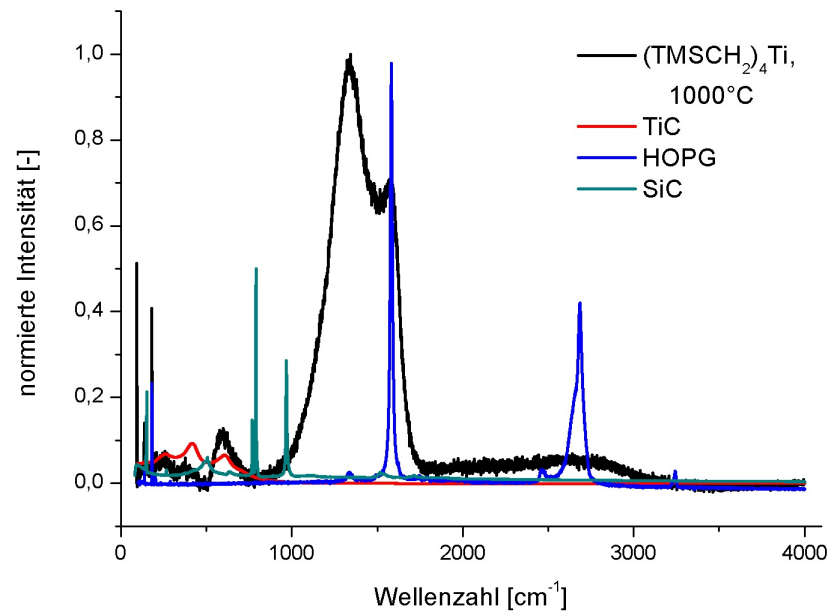


Abbildung 3.32: Ramanspektrum der Beschichtung bei 1000 °C mit TMS-Precursor

### Zusammensetzung und Kristallinität der Beschichtungen mit Cp\*-TiMe<sub>3</sub>

Der Cp\*TiMe<sub>3</sub>-Precursor wurde sehr intensiv unter verschiedenen Abscheidebedingungen untersucht. Aufgrund der TGA-Untersuchungen sowie der Vorversuche ist zu erwarten, dass eher hohe Zersetzungsenergien zur Bildung von Titancarbid erforderlich sind. Deshalb wurden neben den zunächst durchgeführten Experimenten bis 700 °C im Hochvakuum auch analoge Versuche im Wasserstoffstrom durchgeführt.

### Abscheidungen bis 700 °C im Metallreaktor

**Untersuchungen im Hochvakuum** Die Versuchsbedingungen und Durchführung im Cold-Wall Metallreaktor entsprechen denen der Abscheidungen mit Np<sub>4</sub>Ti (Abschnitt 3.6.2), lediglich die Substrattemperaturen beginnen etwas höher. Die EDX-Ergebnisse sind Tabelle 3.11 zu entnehmen.

Tabelle 3.11: Temperaturabhängige Zusammensetzung\* und Schichtdicke der Filme aus den Cp\*TiMe<sub>3</sub>-Abscheidungen

Temperatur [°C]	Ti [At-%]	C [At-%]	O [At-%]	Si [At-%]	C/Ti	Dicke [µm]
600	10,56	86,55	2,37	0,52	8,20	1,2
650	11,20	81,32	7,35	0,12	7,26	2,7
700	12,11	85,87	1,89	0,13	7,09	2,9

\*zur Quantifizierung siehe Abschnitt 4.2

Erwartungsgemäß findet man auch hier mit steigender Temperatur eine geringfügige Verbesserung des C:Ti-Verhältnisses. Relativ zum Titan nimmt der Kohlenstoffanteil ab, was auf die bessere C-C-Bindungsspaltung und Desorption der Abbauprodukte zurückzuführen ist. Betrachtet man die Diffraktogramme der Materialfilme (Abbildung 3.33), zeigt sich erwartungsgemäß ein Anstieg der Kristallinität, was auf die thermodynamische Begünstigung der Kristallbildung durch die Temperaturerhöhung hinweist. Zusätzlich

### 3. Theoretischer Teil

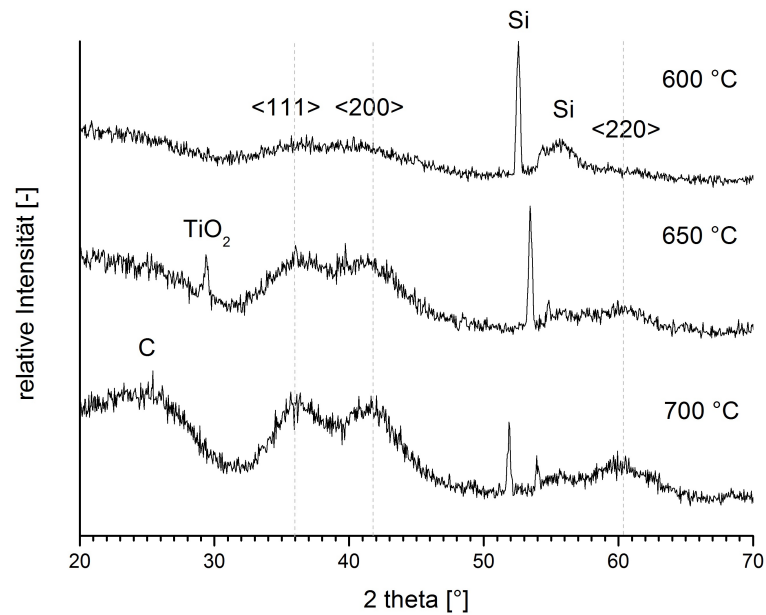


Abbildung 3.33: Pulverdiffraktogramme der Temperaturstudien mit Beschichtungen aus dem Cp\*-Precursor bis 700 °C, markiert sind der <111>, <200> und <220>-Reflex für TiC

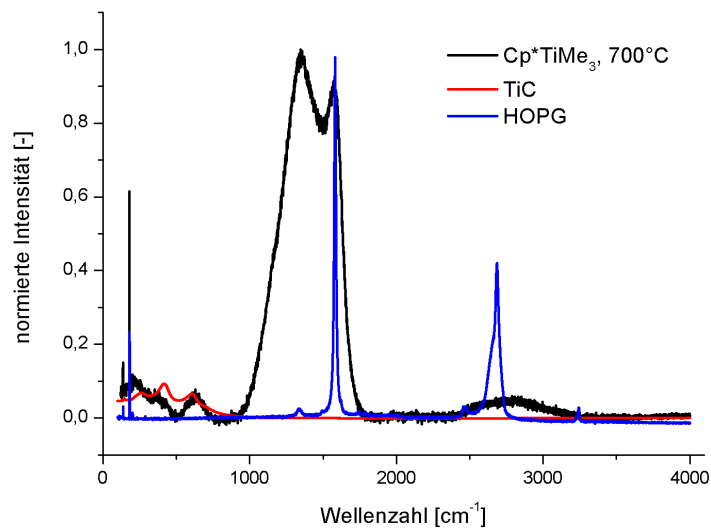


Abbildung 3.34: Ramanspektrum der Beschichtung bei 700 °C mit Cp\*-Precursor

zu den bei der Beschichtung bei 700 °C bereits deutlichen Reflexen für Titancarbid findet man einen im gleichen Maße steigenden, sehr verbreiterten Reflex bei 25 °, welcher auf die Anwesenheit von graphitischem Kohlenstoff in Form kleinster Kristallite hinweist. Dies bestätigt den Überschuss an Kohlenstoff, der durch die EDX-Analyse gefunden wurde und findet sich auch im Ramanspektrum der 700 °C-Probe wieder. Neben Hinweisen auf Titancarbid sieht man in Abbildung 3.34 Intensitäten im Bereich der Banden von nicht carbidischem Kohlenstoff.

**Untersuchungen im Wasserstoffstrom** Um die organischen Reste in einer reduzierenden Atmosphäre besser entfernen zu können, wurde in einer weiteren Versuchsreihe 5 sccm Wasserstoff als Reaktivgas zur Abscheidung hinzugegeben. Die sonstigen Bedingungen wurden beibehalten, der Druck stieg durch den Wasserstoffstrom auf  $10^{-4}$  mbar.

Tabelle 3.12: Temperaturabhängige Zusammensetzung\* und Schichtdicke der Filme aus den Cp\*TiMe<sub>3</sub>-Abscheidungen mit Wasserstoffatmosphäre

Temperatur [°C]	Ti [At-%]	C [At-%]	O [At-%]	Si [At-%]	C/Ti	Dicke [µm]
600	11,62	86,20	1,92	0,26	7,42	1,1
650	11,60	85,27	2,98	0,15	7,35	1,6
700	13,46	85,41	1,04	0,09	6,35	2,0

\*zur Quantifizierung siehe Abschnitt 4.2

Betrachtet man die quantitativen Ergebnisse der EDX-Analyse in Tabelle 3.12, kann man von 600 zu 650 °C nur eine schwache Abwärtstendenz des C:Ti-Verhältnisses beobachten. Bei 700 °C sinkt das Verhältnis etwas stärker auf 6,35. Ein Vergleich mit den wasserstofffreien Abscheidungen (Abbildung 3.35) zeigt, dass der Wasserstoff keinen Einfluss ausübt.

Wie die Diffraktogramme in Abbildung 3.36 zeigen, ist für die wasserstoffunterstützten Abscheidungen bereits ab 600 °C ein deutlicher kristalliner Anteil von Titancarbid zu sehen.

### 3. Theoretischer Teil

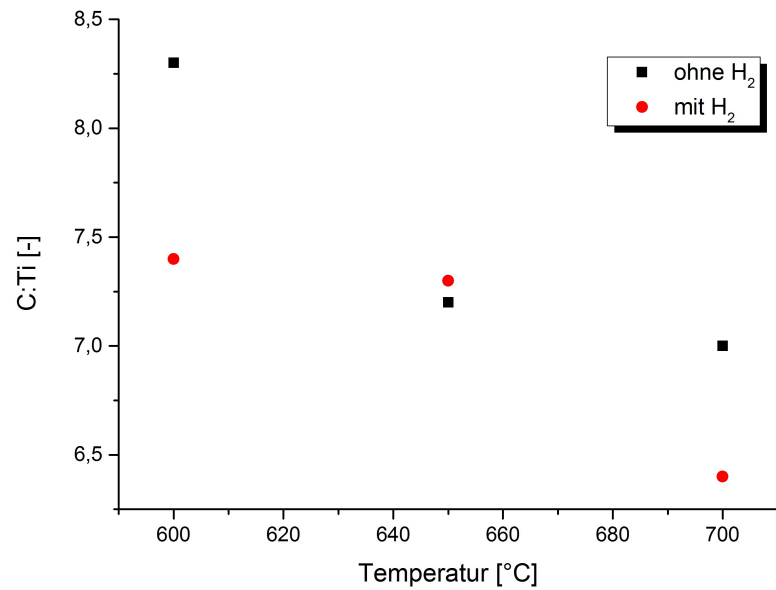


Abbildung 3.35: Kohlenstoff zu Titan-Verhältnis in Abhängigkeit von Temperatur und Wasserstoffanwesenheit

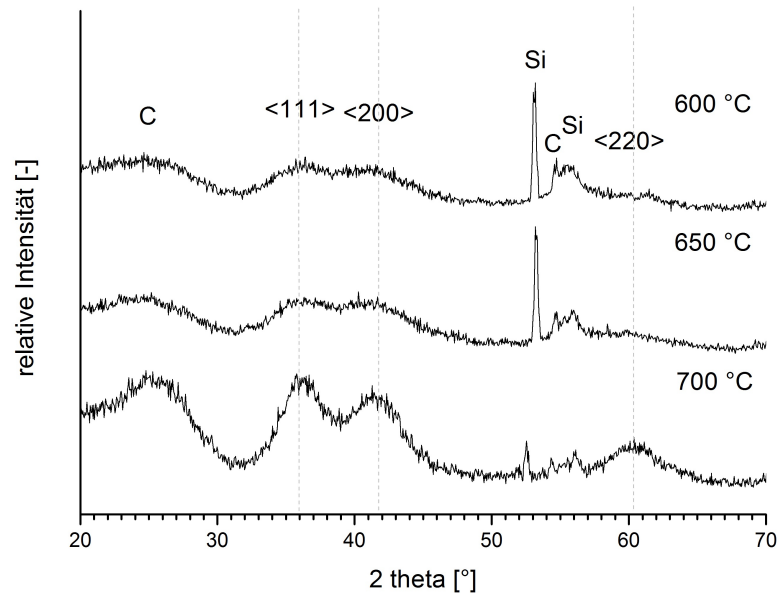


Abbildung 3.36: Pulverdiffraktogramme der Temperaturstudien mit Beschichtungen aus dem Cp\*-Precursor bis 700 °C im Wasserstoffstrom, markiert sind der <111>, <200> und <220>-Reflex für TiC

**Abscheidungen bis 1000 °C im Induktionsreaktor** Die Abscheidungen bis 700 °C zeigten, dass zwar in niedrigen Temperaturbereichen durch den Einsatz von Wasserstoff eine Verringerung des Kohlenstoffanteils erreicht wird, darüber aber keine Verbesserung eintritt. Auch ist das angestrebte stöchiometrische C:Ti-Verhältnis im gesamten Schichtmaterial nicht erreicht worden, sondern lediglich ein kristalliner Anteil von TiC in einer ansonsten weitgehend amorphen bis graphitischen Kohlenstoffmatrix.

Durch eine weitere Erhöhung der Substrattemperatur wird eine bessere Zersetzung und Desorption organischer Nebenprodukte erwartet. Der Einfluss von Reaktivgas sollte aufgrund der Temperaturabhängigkeit für die thermische Spaltung von Wasserstoff (bei 1000 °C sind ca.  $10^{-3}$  % der Wasserstoffmoleküle gespalten)<sup>[119]</sup> ebenfalls zu einer günstigeren Zersetzung führen. Daher wird der induktiv beheizte Reaktor für Abscheidungen bis 1000 °C genutzt. Als Abscheidebedingungen wurde ein Druckbereich um  $10^{-3}$  mbar, eine Abscheidezeit von einer Stunde und eine Ölbadtemperatur für den Precursor von 45 °C gewählt. Für eine gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurden Abscheidungen ab 600 °C durchgeführt.

**Untersuchungen ohne Reaktivgas** Die Ergebnisse der Abscheidungen im induktionsgeheizten Reaktor sind Tabelle 3.13 zu entnehmen.

Tabelle 3.13: Temperaturabhängige Zusammensetzung\* und Schichtdicke der Filme aus den Cp\*TiMe<sub>3</sub>-Abscheidungen im Induktionsreaktor

Temperatur [°C]	Ti [At-%]	C [At-%]	O [At-%]	Si [At-%]	C/Ti	Dicke [µm]
600	8,69	82,20	7,36	1,74	9,46	1,0
700	11,12	86,19	2,51	0,18	7,75	1,5
800	12,26	85,50	2,06	0,18	6,97	1,5
900	14,13	84,22	1,45	0,20	5,96	2,1
1000	17,17	81,00	1,63	0,20	4,72	2,1

\*zur Quantifizierung siehe Abschnitt 4.2

Es lässt sich mit steigender Temperatur auch hier ein Absinken des C:Ti-

### 3. Theoretischer Teil

Verhältnisses beobachten. Ähnlich wie bei den Abscheidungen mit  $(\text{Me}_3\text{SiC-H}_2)_4\text{Ti}$  als Precursor (Abschnitt 3.6.2) ist auch hier im Induktionsreaktor das C:Ti-Verhältnis höher als bei denselben Temperaturen im Metallreaktor.

Offenbar führt auch die weitere Temperaturerhöhung bis 1000 °C zu begünstigter C-C-Bindungsspaltung, worin der sinkende Kohlenstoffgehalt begründet liegt.

Die Röntgenbeugungsdiffraktogramme in Abbildung 3.37 zeigen, dass der im Materialfilm zunächst amorph vorliegende Kohlenstoff mit steigender Temperatur zunehmend kristallisiert. Es wird ab 800 °C eine sehr deutliche Intensität eines Reflexes bei  $2\theta = 25^\circ$  detektiert, welcher sich ebenso wie die TiC-Reflex-Intensitäten mit steigender Temperatur bis 1000 °C immer schärfer entwickelt.

Das Ramanspektrum des Films aus der Abscheidung bei 1000 °C (Abbildung 3.38) ähnelt Spektrum des Films bei 700 °C im Metallreaktor (Abbildung 3.34) sehr.

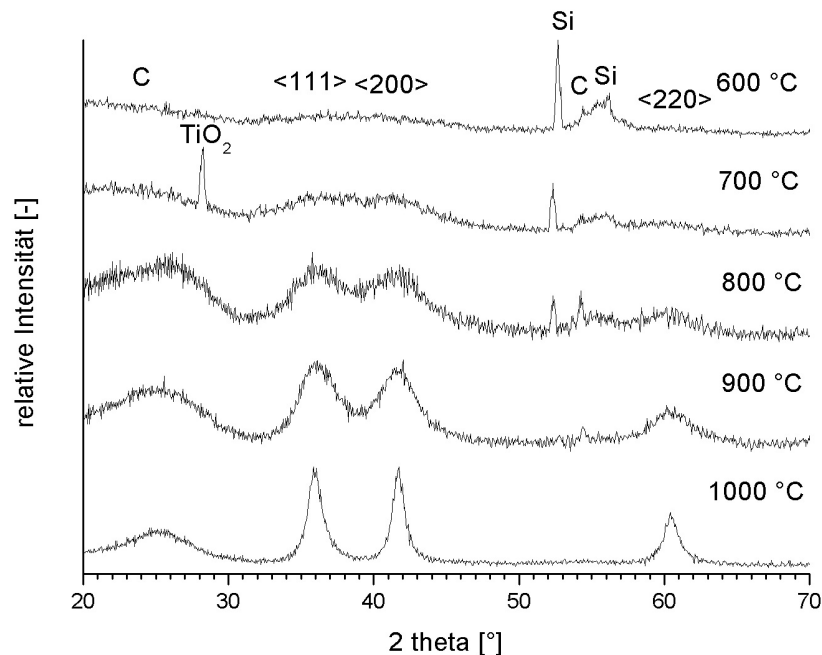


Abbildung 3.37: Pulverdiffraktogramme der Temperaturstudien mit Beschichtungen aus dem Cp\*-Precursor bis 1000 °C, markiert sind der <111>, <200> und <220>-Reflex für TiC



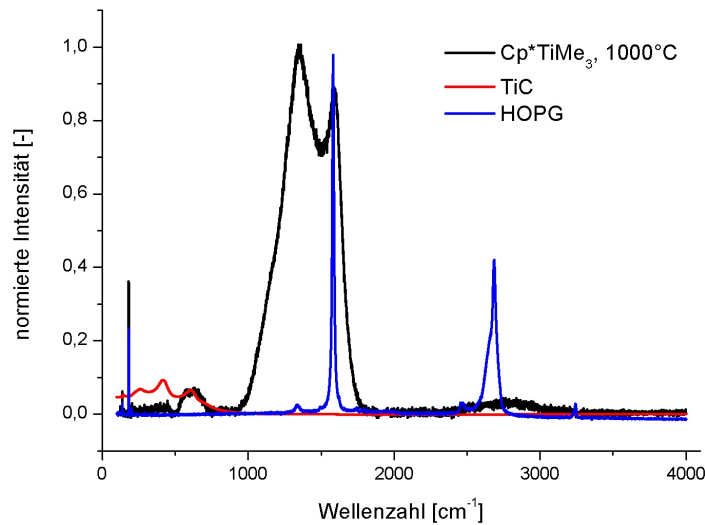


Abbildung 3.38: Ramanspektrum einer Cp\*-Abscheidung bei 1000 °C

**Untersuchungen im Wasserstoffstrom** Während des Aufheizens, des Wachstumsvorgangs und des Nachtemperns wurden diese Abscheidungen unter Verwendung von 5 sccm Wasserstoff als Reaktivgas durchgeführt. Die Ergebnisse der Filmanalytik von den so erhaltenen Beschichtungen sind in Tabelle 3.14 aufgeführt.

Tabelle 3.14: Temperaturabhängige Zusammensetzung\* und Schichtdicke der Filme aus den Cp\*TiMe<sub>3</sub>-Abscheidungen im Wasserstoffstrom im Induktionsreaktor

Temperatur [°C]	Ti [At-%]	C [At-%]	O [At-%]	Si [At-%]	C/Ti	Dicke [μm]
600	11,10	84,82	3,70	0,37	7,64	1,2
700	11,72	86,10	1,82	0,36	7,35	1,4
800	13,60	84,07	2,15	0,18	6,18	1,8
900	14,79	83,16	1,88	0,17	5,62	1,9
1000	17,68	80,72	1,44	0,16	4,57	2,1

\*zur Quantifizierung siehe Abschnitt 4.2

### 3. Theoretischer Teil

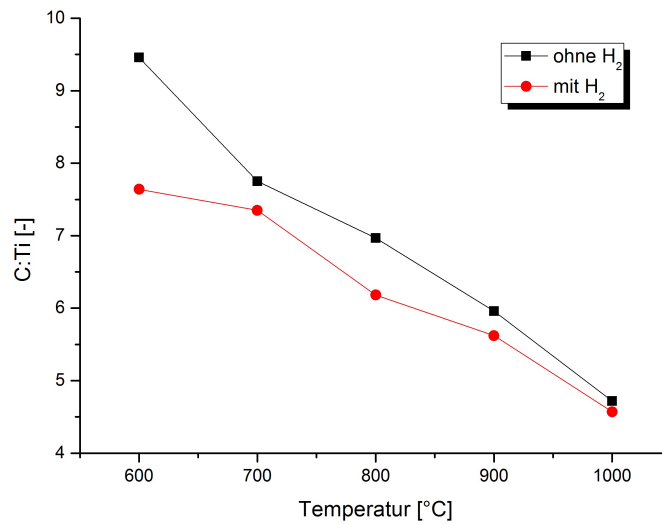


Abbildung 3.39: Vergleich der temperaturabhängigen Abscheidungen mit und ohne Wasserstoff in der Induktionsanlage

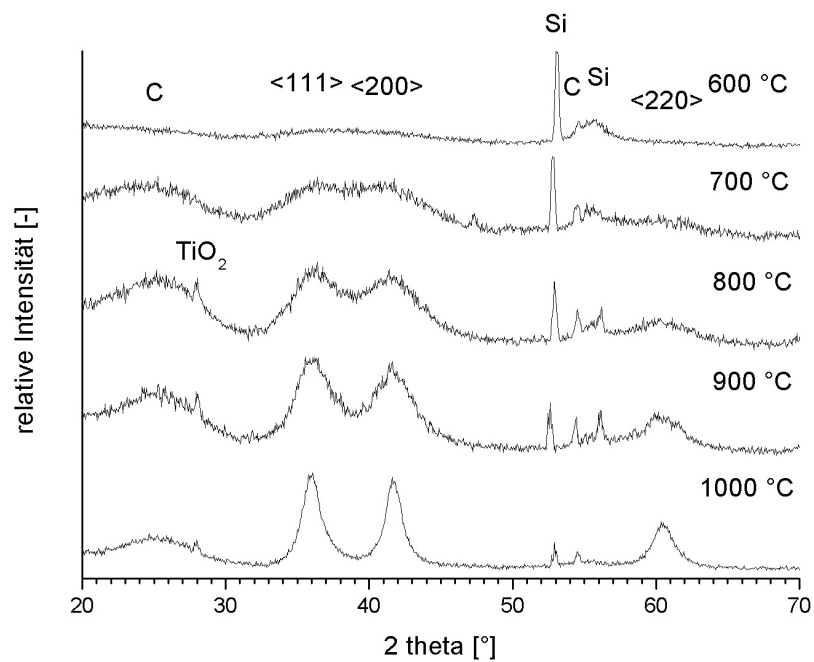


Abbildung 3.40: Pulverdiffraktogramme der Temperaturstudien mit Beschichtungen aus dem Cp\*-Precursor bis 1000 °C im Wasserstoffstrom, markiert sind der <111>, <200> und <220>-Reflex für TiC

Wie auch Abbildung 3.39 zeigt, ist der Verlauf des C:Ti-Verhältnisses für die Abscheidung mit Wasserstoff nahezu derselbe wie ohne Wasserstoff. Es wird allerdings durchweg ein minimal kleineres Verhältnis für die wasserstoffunterstützten Abscheidungsprozesse bei den verschiedenen Temperaturen beobachtet. Damit genügt das Ergebnis den Erwartungen insoweit, als dass eine leichte Verbesserung durch den Wasserstoff erreicht wurde. Die erwartete Zunahme an atomarem Wasserstoff führt allerdings zu keiner wesentlichen Verbesserung des C:Ti-Verhältnisses. Auch die Röntgenbeugungsdiffraktogramme (Abbildung 3.40) sind den Diffraktogrammen der Filme aus den wasserstofffreien Abscheidungen sehr ähnlich.

Um weiterhin zu verifizieren, inwieweit sich der Anteil an Wasserstoff in der Gasphase bemerkbar macht, wurden bei 1000 °C zwei weitere Experimente durchgeführt, in denen 2 bzw. 7,5 sccm Wasserstoff zugegeben wurden.

In Tabelle 3.15 werden die gefundenen C:Ti-Verhältnisse für verschieden hohe Wasserstoffkonzentrationen aufgeführt. Zwar kann auch hier mit steigendem Wasserstoffanteil eine leichte Tendenz zum stöchiometrischen Verhältnis beobachtet werden, jedoch ist diese sehr gering und liegt im Bereich der Messungenauigkeiten.

Tabelle 3.15: Wasserstoffabhängige Zusammensetzung\* und Schichtdicke der Filme aus den Cp\*TiMe<sub>3</sub>-Abscheidungen bei 1000 °C

H <sub>2</sub> -Anteil [sccm]	Ti [At-%]	C [At-%]	O [At-%]	Si [At-%]	C/Ti	Dicke [µm]
0	17,17	81,00	1,63	0,20	4,72	2,0
2	17,68	80,72	1,44	0,16	4,57	2,1
5	17,68	80,72	1,44	0,16	4,57	2,1
7,5	18,73	80,09	0,98	0,19	4,27	1,7

\*zur Quantifizierung siehe Abschnitt 4.2

**Abscheidungen im Plasmareaktor** Da die Abscheidungen mit dem Cp\*-Precursor auch bis 1000 °C unter thermischem Einfluss nicht die gewünschte Stöchiometrie erbracht haben und der durch thermischen Einfluss erzeugte

### 3. Theoretischer Teil

---

atomare Wasserstoff nicht in so großer Menge erhalten wurde, dass er sich positiv auf den Abscheideprozess ausgewirkt hätte, sollte der Precursor unter dem Einfluss eines Plasmas zersetzt werden.

In dem Plasmareaktor wurden zunächst Abscheidungen im Argon- oder Argon/Wasserstoff-Strom unter rein thermischen Bedingungen durchgeführt. Dies sollte Vergleichswerte mit derselben Reaktorgeometrie und Temperaturmessmethode für die späteren plasmaunterstützten Ergebnisse liefern.

Der mit Substraten bestückte Reaktor wurde über Nacht evakuiert. Das gefüllte Precursorreservoir wurde aufgrund der geringen Temperaturstabilität des Precursors kurz vor Beginn des Abscheideprozesses angeschlossen. Die Substrattemperatur für die Abscheidung betrug 700 °C. Die Gaszufuhr wurde angeschaltet und nach kurzem Ausheizen wurde die Abscheidung durch Öffnen des Ventils zum Precursorreservoir gestartet. Aufgrund des größeren Totvolumens im Reaktor war eine Abscheidezeit von zwei Stunden nötig, um eine ausreichend dicke Beschichtung zu erhalten. Im Anschluss an die Abscheidung wurde eine halbe Stunde nachgetempert.

Die Zusammensetzungen der erhaltenen Schichten, welche Tabelle 3.16 zu entnehmen sind, zeigt für Abscheidungen im Argon- und Argon/Wasserstoff-Strom ohne Plasmaeinfluss ein C:Ti-Verhältnis von 6,98 ohne bzw. 6,40 mit Wasserstoff. Hier findet sich also zunächst ein leicht positiver Einfluss des Wasserstoffs, wie auch in den vorherigen Abscheidungen.

Tabelle 3.16: Zusammensetzung\* der Filme aus den Vergleichsabscheidungen ohne Plasma im Plasmareaktor bei 700 °C

<b>Gasanteile</b> [sccm]	<b>Ti</b> [At-%]	<b>C</b> [At-%]	<b>O</b> [At-%]	<b>Si</b> [At-%]	<b>Al</b> [At-%]	<b>C/Ti</b>
5 Ar	12,38	86,41	1,02	0,19	-	6,98
3 Ar /2 H <sub>2</sub>	13,41	85,81	0,48	0,18	0,13	6,40

\*zur Quantifizierung siehe Abschnitt 4.2

Vergleicht man die Röntgenbeugungsergebnisse dieser beiden Materialfilme (Abbildung 3.41), so findet man für die wasserstoffgestützte Abscheidung etwas schärfere Reflexe, als für die Abscheidung mit reinem Argon.

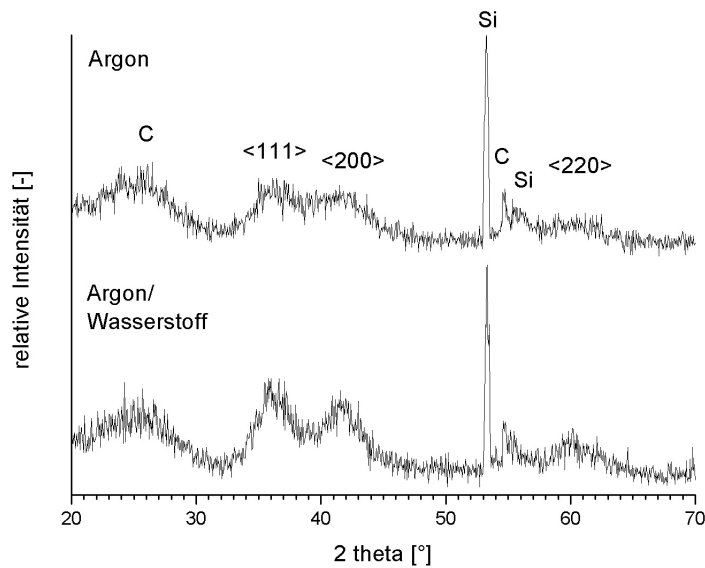


Abbildung 3.41: Pulverdiffraktogramme von Beschichtungen aus dem Cp\*-Precursor im Plasmareaktor ohne Plasmaleistung, markiert sind der <111>, <200> und <220>-Reflex für TiC

Es wurden weiterhin Abscheidungen bei derselben Temperatur durchgeführt, nur dass während des Ausheizens vor Abscheidebeginn ein Plasma gezündet wurde. Dieses blieb auch während der Nachtemperaturzeit eingeschaltet, um nicht verbrauchten Precursor weiterhin dem Plasmaeinfluss auszusetzen.

Tabelle 3.17: Zusammensetzung\* der Filme aus den Abscheidungen mit Cp\*-TiMe<sub>3</sub> im Argonplasma bei 700 °C

Leistung und Elektrode	Ti [At-%]	C [At-%]	O [At-%]	Si [At-%]	Al [At-%]	C/Ti
50 W, unten	12,06	84,40	1,12	2,41	-	7,00
50 W, oben	14,34	83,15	2,01	0,21	0,29	5,80

\*zur Quantifizierung siehe Abschnitt 4.2

In Tabelle 3.17 sind die Ergebnisse der Abscheidungen im Argonstrom bei verschiedenen Elektrodenschaltungen dargestellt. Hier wird deutlich, dass sich bei der Schaltung der oberen Elektrode als HF-Elektrode bessere Er-

### 3. Theoretischer Teil

gebnisse bezüglich des C:Ti-Verhältnisses ergeben, da die als Substrathalter dienende untere Elektrode, sowie das darauf befindliche Substrat ein negativeres Self-Bias-Potential erhält und somit als Kathode wirkt. Die negativ geladenen Kohlenstofffragmente werden von der Substratelektrode weg und die positiv geladenen Titanfragmente dorthin beschleunigt. So wird eine kohlenstoffärmere Beschichtung erhalten, welche laut XRD (Abbildung 3.42) neben kristallinem TiC auch graphitischen Kohlenstoff enthält. Wird dagegen die untere, als Substrathalter dienende Elektrode für den Leistungseintrag geschaltet, dann wird eine Verschlechterung des C:Ti-Verhältnisses beobachtet, was darauf zurückzuführen ist, dass positiv geladene Organotitanfragmente vom Substrat weg in Richtung des negativeren Potential der gegenüberliegenden Elektrode hin beschleunigt werden.

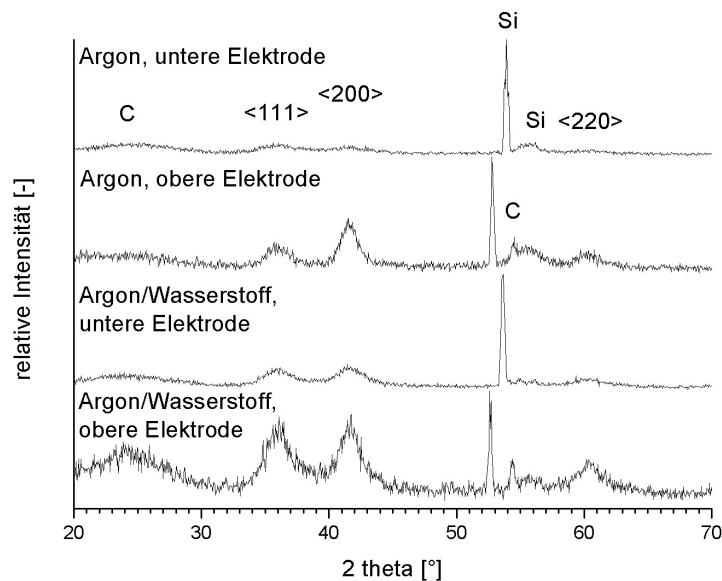


Abbildung 3.42: Pulverdiffraktogramme von Beschichtungen aus dem Cp\*-Precursor im Plasmareaktor bei 700 °C und 50 W mit unterschiedlichen Elektrodenschaltungen, markiert sind der <111>, <200> und <220>-Reflex für TiC

Werden Abscheidungen mit Wasserstoffbeimischungen im Plasma durchgeführt, erhält man eine deutlich geringere Abhängigkeit des C/Ti-Verhältnisses bezüglich der Elektrodenwahl (Tabelle 3.18).

Es wurde desweiteren untersucht, welche Bedeutung dem Wasserstoffan-

Tabelle 3.18: Zusammensetzung\* der Filme aus den Abscheidungen mit Cp\*-TiMe<sub>3</sub> bei 700 °C im Argon-Wasserstoffplasma (3 sccm Ar, 2 sccm H<sub>2</sub>)

Leistung und Elektrode	Ti [At-%]	C [At-%]	O [At-%]	Si [At-%]	Al [At-%]	C/Ti
50 W, unten	15,43	82,05	2,01	0,16	0,35	5,32
50 W, oben	15,91	82,62	0,92	0,32	0,22	5,19

\*zur Quantifizierung siehe Abschnitt 4.2

teil zukommt. Dazu wurden Plasmaabscheidungen mit drei verschiedenen Wasserstoffanteilen, von Ar:H<sub>2</sub> 5:0, 3:2 und 1:5 verglichen. Da sich bei den bisherigen Untersuchungen gezeigt hat, dass sich die Schaltung der oberen Elektrode günstiger auf die gewünschte Zusammensetzung auswirkt, ist diese Reihe mit entsprechender Elektrodenschaltung durchgeführt worden.

Durch Erhöhen des Wasserstoffanteils im Plasma wird auch der Anteil reaktiver Wasserstoffspezies wie atomare oder molekulare Wasserstoffionen oder -radikale erhöht. Es wurde erwartet, dass sich hierdurch ein geringerer Kohlenstoffanteil in den Beschichtungen wiederfindet, da dies die Beobachtungen aus den thermischen Abscheidungen mit Wasserstoffunterstützung bestätigen würde. Es ist anzunehmen, dass sich der Cp\*-Rest, aber auch die Methylreste unter dem Einfluss atomaren Wasserstoffs in Form flüchtiger organischer Verbindungen abspalten lassen.

Die Ergebnisse der Abscheidungen (Tabelle 3.19) bestätigen die erwartete Verringerung des Kohlenstoffgehaltes. Jedoch reichen die Bedingungen nicht aus, um stöchiometrisches TiC zu erzeugen. Es liegt nahe, den Wasserstoffgehalt weiter zu erhöhen, jedoch ist der Plasmabetrieb in der zur Verfügung stehenden Anlage mit zu geringem Argonanteil zu instabil, so dass keine Abscheidungen durchgeführt werden konnte. Die schweren Argonionen stabilisieren die Plasmavorgänge, da sie als energieübertragende Teilchen die Wasserstoffmoleküle spalten, ionisieren und beschleunigen können.

Zuletzt soll die Leistungsabhängigkeit der Zusammensetzungen aus den Plasmabeschichtungen geklärt werden. Ein höherer Leistungseintrag sollte

### 3. Theoretischer Teil

Tabelle 3.19: Zusammensetzung\* der Filme aus den Abscheidungen mit Cp\*-TiMe<sub>3</sub> im Plasma mit variierender Argon-Wasserstoff-Zusammensetzung bei 700 °C und 50 W mit Schaltung der oberen Elektrode

<b>Gasanteile</b> [sccm]	<b>Ti</b> [At-%]	<b>C</b> [At-%]	<b>O</b> [At-%]	<b>Si</b> [At-%]	<b>Al</b> [At-%]	<b>C/Ti</b>
5 sccm Ar, 0 sccm H <sub>2</sub>	14,34	83,15	2,01	0,21	0,29	5,80
3 sccm Ar, 2 sccm H <sub>2</sub>	15,91	82,62	0,92	0,32	0,22	5,19
1 sccm Ar, 5 sccm H <sub>2</sub>	16,21	80,03	2,95	0,22	0,60	4,94

\*zur Quantifizierung siehe Abschnitt 4.2

eine stärkere Fragmentierung begünstigen und zudem mehr Energie zur Kristallbildung bereitstellen. Als gegenläufiger Prozess können durch die erhöhte kinetische Energie nicht vollständig zersetzte Molekülonen in das Substrat oder eine bereits teils vorhandene Beschichtung implantiert werden, wodurch der Kohlenstoffgehalt erhöht würde.

Tabelle 3.20: Zusammensetzung\* der Filme aus den Abscheidungen mit Cp\*-TiMe<sub>3</sub> im Argon-Wasserstoffplasma bei 700 °C mit variierendem Leistungseintrag durch die obere Elektrode

<b>Leistung</b>	<b>Ti</b> [At-%]	<b>C</b> [At-%]	<b>O</b> [At-%]	<b>Si</b> [At-%]	<b>Al</b> [At-%]	<b>C/Ti</b>
0 W	13,41	85,81	0,48	0,18	0,13	6,40
25 W	14,49	84,31	0,75	0,24	0,21	5,82
50 W	15,91	82,62	0,92	0,32	0,22	5,19
100 W	14,44	83,39	1,63	0,18	0,36	5,77

\*zur Quantifizierung siehe Abschnitt 4.2

Es wurde wiederum bei 700 °C die Schaltung über die obere Elektrode genutzt und als Gasmischung die Zusammensetzung mit 3 sccm Ar und 2 sccm H<sub>2</sub> gewählt. Gegenübergestellt werden in Tabelle 3.20 Leistungen von 0 bis



100 W. Ein höherer Leistungseintrag ist für den Reaktor nicht möglich, da die Leistungsdichte aufgrund der relativ kleinen Elektrodenfläche sehr groß wird.

Der Vergleich zeigt, dass bis 50 W Leistungseintrag das Kohlenstoff-Titan-Verhältnis verringert wird, bei 100 W jedoch der Kohlenstoffgehalt wieder ansteigt. Als dominierender Mechanismus wird also bei kleineren Leistungseinträgen der Effekt der besseren Fragmentierung beobachtet, bei größerem Leistungseintrag ergibt sich durch die höhere kinetische Energie, die für die Plasmateilchen resultiert, ein verstärkter Einbau von kohlenstoffhaltigen Teilchen in die Schicht. Bezüglich der Kristallinität sind laut der Diffraktogramme in Abbildung 3.43 keine wesentlichen Unterschiede ersichtlich. Die erwarteten Reflexe für Titancarbid werden detektiert, ebenso ein nicht unwesentlicher Graphitanteil.

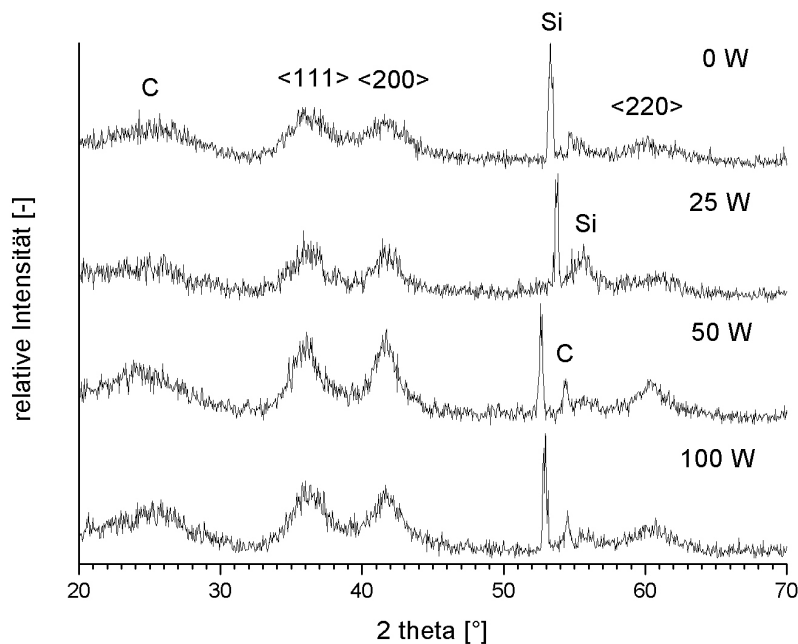


Abbildung 3.43: Pulverdiffraktogramme von Beschichtungen aus dem Cp\*-Precursor bei 700 °C in Abhängigkeit von der Leistung im Plasmareaktor mit Schaltung der oberen Elektrode, markiert sind der <111>, <200> und <220>-Reflex für TiC

### 3.6.3 Wachstumsgeschwindigkeit

Es wurde anhand der Abscheidezeit und der erhaltenen Schichtdicke für die Precursoren bei unterschiedlichen Temperaturen die Wachstumsgeschwindigkeit bestimmt.

#### **Np<sub>4</sub>Ti**

Für den Neopentylprecursor ergibt sich die Wachstumsgeschwindigkeit in der Einheit „Mikrometer pro Stunde“ direkt aus den im Querschnitt ausgemessenen Dicken der Materialfilme, da die Abscheidezeit eine Stunde betrug. Diese sind in Tabelle 3.21 aufgelistet und zur Veranschaulichung des graphischen Verlaufs in Abbildung 3.44 gegen die Abscheidetemperatur aufgetragen.

Tabelle 3.21: Substrattemperaturabhängige Dicke und Wachstumsgeschwindigkeit der Filme aus den Np<sub>4</sub>Ti-Abscheidungen

Temperatur [°C]	1/T*10 <sup>3</sup> [1/K]	Dicke [μm]	Wachstumsge- schwindigkeit [μm/h]
350	1,60	0,4	0,4
450	1,38	1,9	1,9
550	1,21	3,3	3,3
600	1,15	3,4	3,4
650	1,08	3,7	3,7
700	1,03	4,0	4,0

Die mit der Temperatur steigende Abscheiderate entspricht den Erwartungen, da ein höherer Energieeintrag die Reaktionsgeschwindigkeiten durch leichteres Überwinden der Aktivierungsenergien erhöhen sollten. Der zunächst starke, ab 550 °C dann weniger steile Anstieg der Geschwindigkeit erklärt sich dadurch, dass in diesem Bereich der Übergang vom kinetisch-kontrollierten Wachstum in das diffusions-kontrollierte Wachstum übergeht (siehe Abschnitt 3.1.2). Die Abhängigkeit von der steigenden Temperatur nimmt ab, da die Wachstumsgeschwindigkeit bei ausreichend hoher Temperatur nicht mehr durch die Reaktionskinetik, sondern durch den Massetransport an die Oberfläche bestimmt wird. Dieser ist weitgehend unabhängig von der Temperatur.

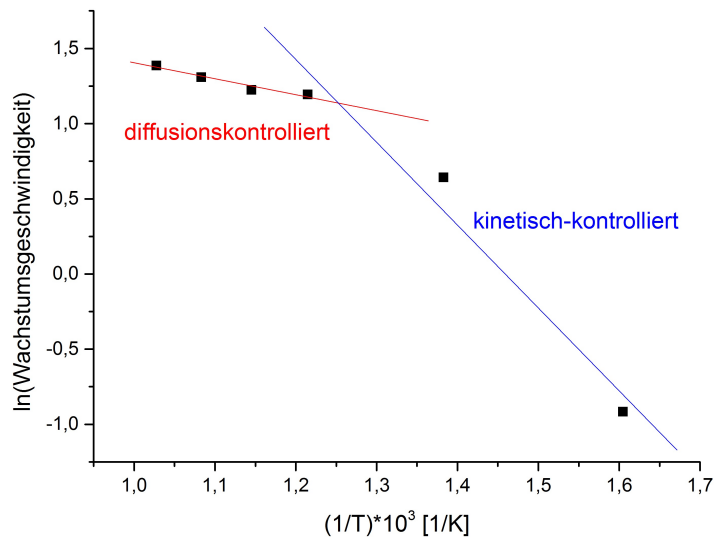


Abbildung 3.44: Wachstumsgeschwindigkeit der Beschichtungen mit dem Neopentylprecursor

Vergleicht man die Wachstumsgeschwindigkeiten dieser Untersuchungen mit den Literaturdaten von Smith *et al.*,<sup>[96]</sup> so stellt man fest, dass diese niedrigere Abscheideraten erhalten. Smith *et al.* geben eine Wachstumsgeschwindigkeit von  $0,5 \mu\text{m/h}$  bei Abscheidetemperaturen von  $570^\circ\text{C}$  und einem Druck von  $10^{-4}$  mbar an. Bei einem vergleichbaren Druck, werden deutlich dünnere Schichten als bei der hier vorgestellten Abscheidereihe erhalten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei diesen Abscheidetemperaturen bereits der massentransportlimitierte Bereich erreicht wird (siehe Abbildung 3.44). Die Abscheidungen von Smith *et al.* wurden in einem Hot-Wall Reaktor durchgeführt, wo es durch Reaktionen an den Reaktorwänden zu einer Verringerung des Precursorflusses kommt und damit zur Verringerung der Wachstumsgeschwindigkeit im Vergleich zu einer analogen Durchführung im Cold-Wall Reaktor.

### $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$

Die Wachstumsgeschwindigkeit der Abscheidungen mit dem  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$ -Precursor im Cold-Wall Reaktor sind Tabelle 3.22 zu entnehmen. Da die Zeit dieser Abscheidungen jeweils vier Stunden betrug, ergibt sich die Reaktions-

### 3. Theoretischer Teil

geschwindigkeit in  $\mu\text{m/h}$  aus dem Viertel der Schichtdicke.

Tabelle 3.22: Temperaturabhängige Dicke und Wachstumsgeschwindigkeit der Filme aus den  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$ -Abscheidungen im Cold-Wall Reaktor

Temperatur [°C]	$1/T \cdot 10^3$ [1/K]	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	Wachstumsge- schwindigkeit [ $\mu\text{m/h}$ ]
500	1,29	0,5	0,13
550	1,21	1,0	0,25
600	1,15	3,3	0,83
650	1,08	3,5	0,88
700	1,03	4,0	1,00

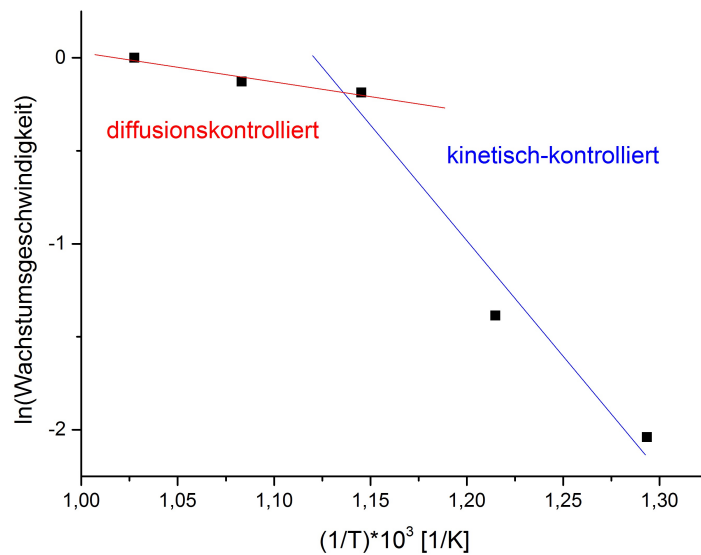


Abbildung 3.45: Wachstumsgeschwindigkeit der Beschichtungen mit Trimethylsilylmethylprecursor im Cold-Wall Reaktor

Der temperaturabhängige Verlauf der Wachstumsgeschwindigkeiten wird durch die Grafik in Abbildung 3.45 illustriert. Ähnlich wie bei den Abscheidungen mit dem Neopentyl-Precursor beobachtet man auch hier den Übergang vom kinetisch-kontrollierten in den diffusionskontrollierten Bereich. Dieser findet hier jedoch bei höheren Temperaturen statt. Offenbar ist für die Abscheidungen mit  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$  ein höherer thermischer Einfluss notwendig,

Tabelle 3.23: Temperaturabhängige Dicke und Wachstumsgeschwindigkeit der Filme aus den  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$ -Abscheidungen im Induktionsreaktor

Temperatur [°C]	$1/T \cdot 10^3$ [1/K]	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	Wachstumsge- schwindigkeit [ $\mu\text{m/h}$ ]
600	1,15	0,5	0,06
700	1,03	1,0	0,13
800	0,93	1,1	0,28
900	0,85	1,3	0,33
1000	0,79	1,0	0,33

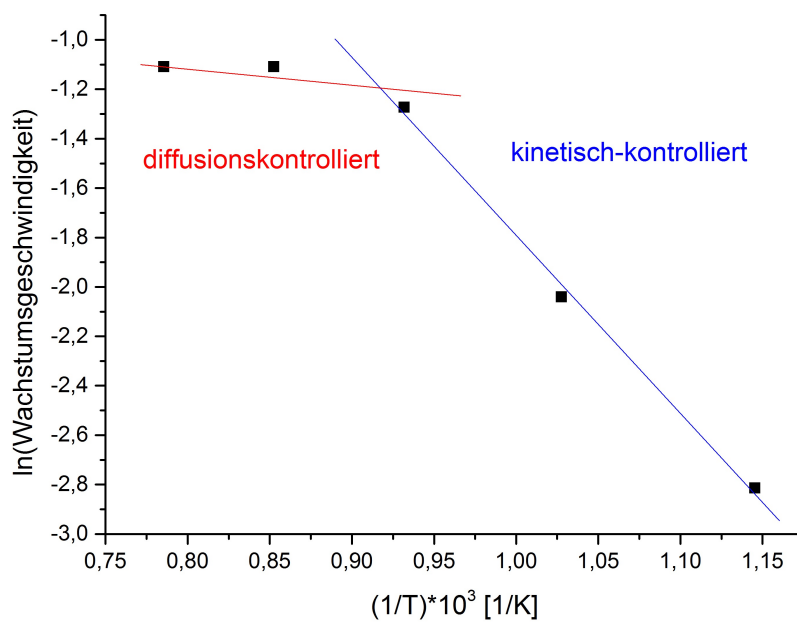


Abbildung 3.46: Wachstumsgeschwindigkeit der Beschichtungen mit Trimethylsilylmethylprecursor im Induktionsreaktor

### 3. Theoretischer Teil

---

um die kinetisch kontrollierte Reaktion zur maximal möglichen Geschwindigkeit zu beschleunigen. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der TGA/DSC-Untersuchungen (Abschnitt 3.4.3), bei denen für  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$  ebenfalls eine höhere Zersetzungstemperatur gefunden wurde, als für  $\text{Np}_4\text{Ti}$ .

Für die Abscheidungen in der Induktionsanlage haben sich bereits bei den Zusammensetzungen und der Kristallinität der Beschichtungen bei gleichen Temperaturen unterschiedliche Ergebnisse gezeigt. Es ist daher nicht erstaunlich, dass auch die in Tabelle 3.23 und Abbildung 3.46 dargestellten Temperaturabhängigkeiten der Wachstumsgeschwindigkeit von denen im Cold-Wall Reaktor abweichen.

Der Übergang zwischen dem kinetisch-kontrollierten und diffusionskontrollierten Bereich ist auch hier deutlich erkennbar, nur dass er wiederum bei höheren Temperaturen stattfindet.

#### **Cp\*TiMe<sub>3</sub>**

Beim Cp\*TiMe<sub>3</sub>-Precursor wurden nicht nur verschiedene Reaktoren, sondern auch der Einfluss von Reaktivgas untersucht. Die sich ergebenden Wachstumsgeschwindigkeiten der Abscheidungen im Cold-Wall Reaktor sind Tabelle 3.24, sowie Abbildung 3.47 zu finden.

Tabelle 3.24: Temperaturabhängige Dicke und Wachstumsgeschwindigkeit der Filme aus den Abscheidungen mit Cp\*TiMe<sub>3</sub> im Cold-Wall Reaktor

Temperatur [°C]	$1/T \cdot 10^3$ [1/K]	Dicke [μm]	Wachstumsgeschwindigkeit [μm/h]
600	1,15	1,2	1,2
650	1,08	2,7	2,7
700	1,03	2,9	2,9
600 (5 sccm H <sub>2</sub> )	1,15	1,1	1,1
650 (5 sccm H <sub>2</sub> )	1,08	1,6	1,6
700 (5 sccm H <sub>2</sub> )	1,03	2,0	2,0

Da für diese Auftragung jeweils lediglich drei Werte gegeben sind, ist eine Extrapolation der Werte sehr unsicher. Auch die Abweichungen der Mate-

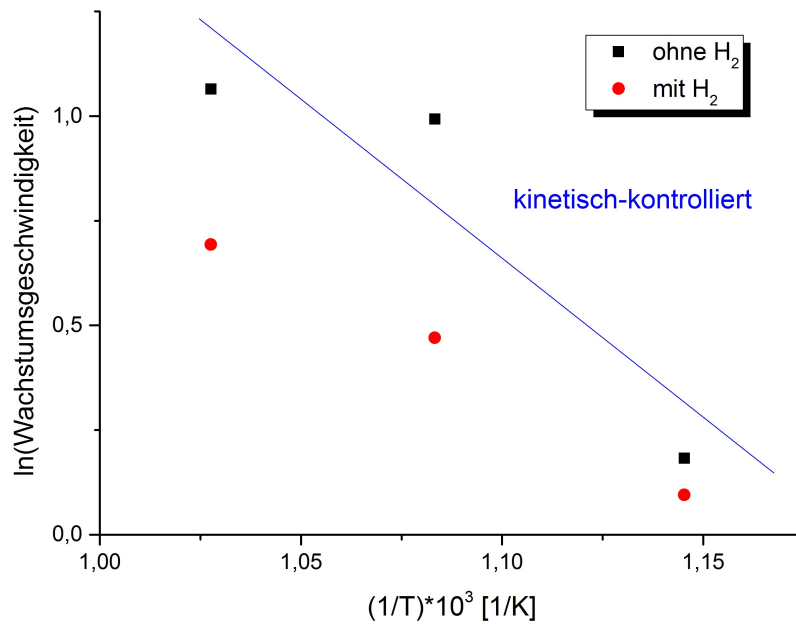


Abbildung 3.47: Wachstumsgeschwindigkeit der Beschichtungen mit Cp\*-Precursor im Cold-Wall Reaktor

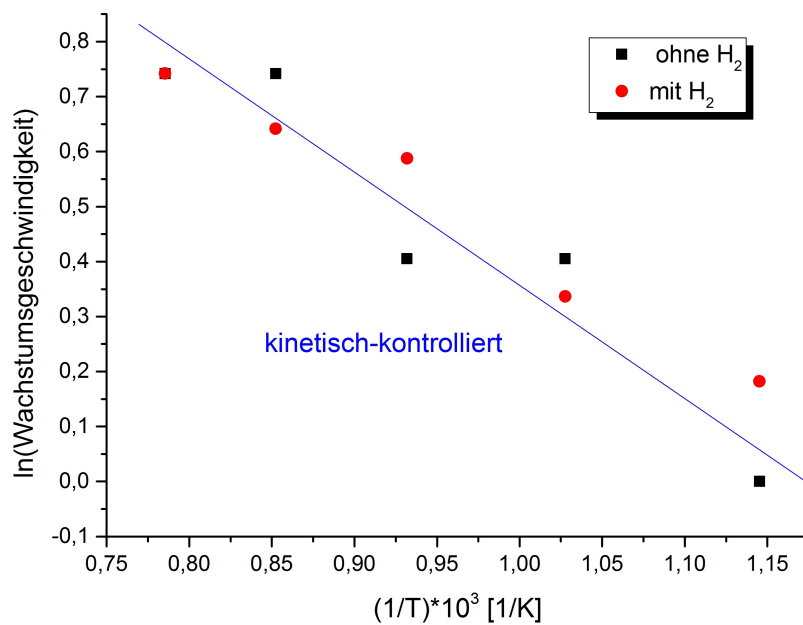


Abbildung 3.48: Wachstumsgeschwindigkeit der Beschichtungen mit Cp\*-Precursor im Induktionsreaktor

### 3. Theoretischer Teil

---

rialfilme aus den reaktivgasfreien im Vergleich zu den Filmen aus den wasserstoffgestützten Abscheidungen sind nicht derart signifikant, dass sie nicht auch durch Messungenauigkeiten oder Schwankungen bei den verschiedenen Abscheidevorgängen entstanden sein können.

Für die Abscheidungen im Induktionsreaktor (Tabelle 3.25) stehen mehr Messwerte zur Verfügung. Bei der Auftragung zeigt sich, dass eine linearer Verlauf anzunehmen ist. Daher liegt der Schluss nahe, dass sich die Abscheidungen im kinetisch kontrollierten Bereich abspielen. Auch bei 1000 °C ist noch kein Übergang in den diffusionskontrollierten Bereich zu beobachten. Dass für diesen Precursor ein deutlich höherer thermischer Einfluss auf die Reaktionskinetik zu beobachten ist, als für die beiden anderen Precursoren, ist zu erwarten gewesen, da laut TGA/DSC-Messungen (Abschnitt 3.4.3) die Zersetzungstemperatur von  $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$  deutlich höher liegt, als die für  $\text{Np}_4\text{Ti}$  und  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$ .

Tabelle 3.25: Temperaturabhängige Dicke und Wachstumsgeschwindigkeit der Filme aus den Abscheidungen mit  $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$  im Induktionsreaktor

Temperatur [°C]	$1/T \cdot 10^3$ [1/K]	ohne Reaktivgas		mit 5 sccm $\text{H}_2$	
		Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	Wachstumsgeschwindigkeit [ $\mu\text{m}/\text{h}$ ]	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	Wachstumsgeschwindigkeit [ $\mu\text{m}/\text{h}$ ]
600	1,15	1,0	1,0	1,2	1,2
700	1,03	1,5	1,5	1,4	1,4
800	0,93	1,5	1,5	1,8	1,8
900	0,85	2,1	2,1	1,9	1,9
1000	0,79	2,1	2,1	2,1	2,1

#### 3.6.4 Morphologie der Beschichtungen

##### $\text{Np}_4\text{Ti}$

Die Morphologien der Filme, die aus dem  $\text{Np}_4\text{Ti}$ -Precursor bei einer Temperatur von 450 °C und höher abgeschieden wurden, weisen eine vergleichbare Struktur auf. Es handelt sich dabei um polykristalline, partikuläre Strukturen. Von der Oberfläche betrachtet zeigt sich ein loser Kugelverbund, deren



### 3.6. Ergebnisse der Abscheidereien

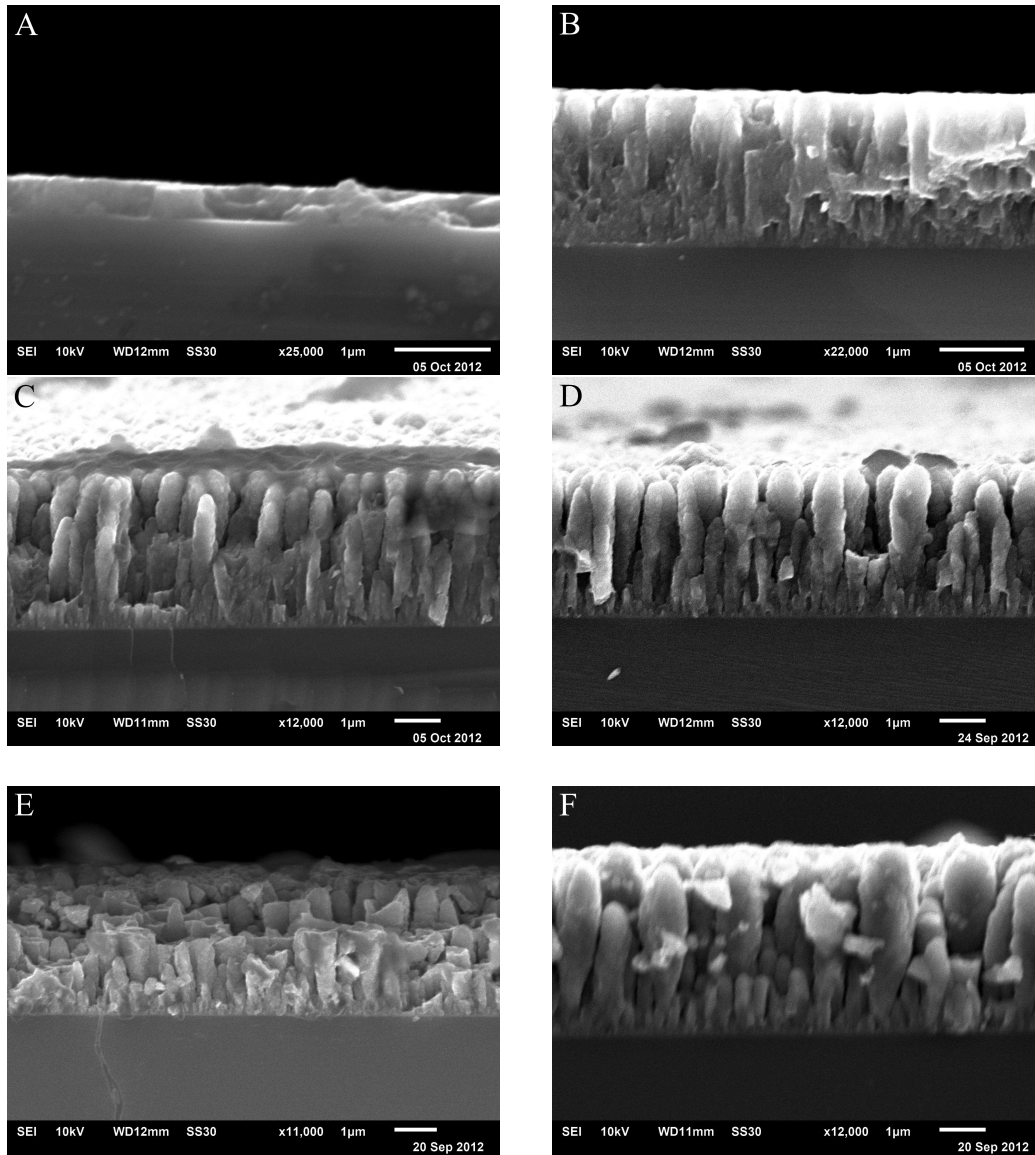


Abbildung 3.49: Querschnitt-REM-Aufnahmen der mit Neopentylprecursor erzeugten Beschichtung: (A) 350 °C, (B) 450 °C, (C) 550 °C, (D) 600 °C, (E) 650 °C und (F) 700 °C

Oberflächen eine Blumenkohlstruktur haben (Abbildung 3.50).

Im Querschnitt (Abbildung 3.49) erkennt man eine locker gepackte kolumnare Struktur, welche ab 550 °C isolierte Säulen aufweist. Bei niedrigen Abscheidetemperaturen (350 °C) handelt es sich bei den Schichten offenbar um eine vorwiegend amorphe (vgl. Abschnitt 3.6.2), dichtgepackte Struktur, welche erst langsam in den kristallin-säulenartigen Zustand übergeht. Länge und Durchmesser dieser Säulen expandieren mit steigender Abscheidetemperatur.

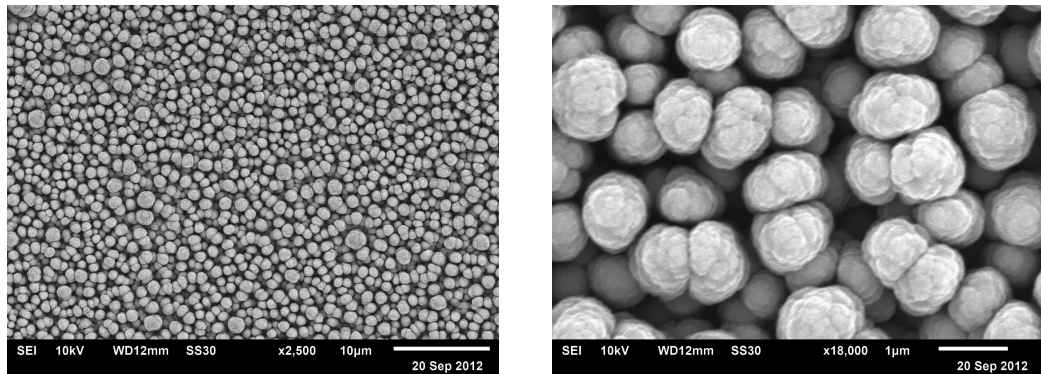


Abbildung 3.50: REM-Bilder einer mit dem Neopentylprecursor erzeugten Beschichtung in der Aufsicht

Die Ursache für die Entstehung solcher Strukturen wurden zunächst von Movchan und Demchishin<sup>[120]</sup> im Zusammenhang mit einem Zonenmodell beschrieben, welches 1977 von J. A. Thornton<sup>[121]</sup> ergänzt wurde. Dieses Zonenmodell besagt, dass ein wesentlicher Faktor für die Ausbildung bestimmter Morphologien das Verhältnis von Substrattemperatur zur Schmelztemperatur des abzuscheidenden Materials  $T_S:T_M$  ist. Die Zonen sind nach Movchan und Demchishin eingeteilt in

- Zone 1 ( $T_S/T_M < 0,3$ ): kegelförmige Kristalle mit gewölbtem Gipfel und ungefüllten Zwischenräumen,
- Zone 2 ( $0,3 < T_S/T_M < 0,5$ ): kolumnare Kristalle, welche durch deutliche, dichte und interkristalline Grenzflächen getrennt sind. Die Oberfläche ist glatt und matt scheinend,

- Zone 3 ( $T_S/T_M > 0,5$ ): epitaktische Kristalle mit einer glänzenden Oberfläche.

J. A. Thornton fügt eine Übergangszone Zone T zwischen Zone 1 und 2 ein, deren Morphologie ein Zwischenzustand zwischen den Zonen darstellt. Aus diesen Angaben und Abbildung 3.51 ist ersichtlich, dass eine kegelförmig-poröse Morphologie, wie sie bei den Neopentylabscheidungen entsteht, der Zone 1 zuzuordnen ist. Für die hier durchgeführten Abscheidungen ergibt sich mit der Substrattemperatur  $T_S \leq 700$  °C und der Schmelztemperatur von  $T_M(\text{TiC}) = 3140$  °C<sup>[122]</sup> ein Verhältnis von  $T_S:T_M \leq 0,22$ , welches nach Movchan und Demchishin ebenfalls in Zone 1 fällt und damit die optische Zuordnung bestätigt.

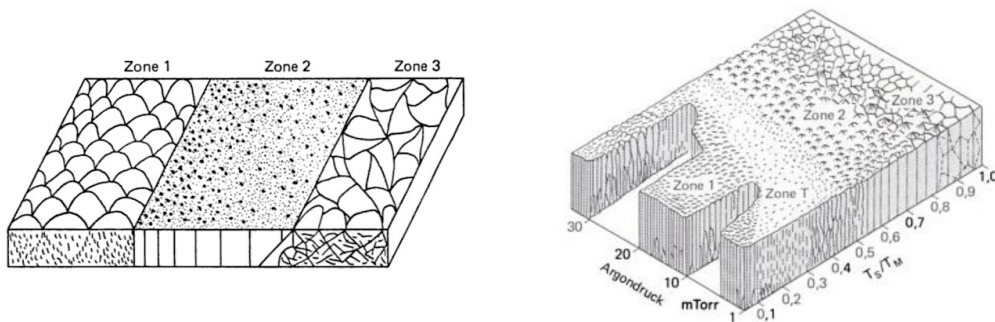


Abbildung 3.51: Zonenmodell nach Movchan-Demchishin (links) und Thornton (rechts)<sup>[123]</sup>

Die Entstehung solcher Strukturen wird damit begründet, dass durch die relativ niedrige Temperatur den auftreffenden Teilchen zu wenig Beweglichkeit gegeben ist, um durch Diffusion eine dichte Oberflächenbelegung zu erreichen. Die Anlagerungen werden nicht durch energetische Bedingungen, sondern durch den Ort des Auftreffens der Teilchen bestimmt. Die offenporige Struktur entsteht dadurch, dass hohe Punkte auf der wachsenden Oberfläche mit einem größeren Anteil der Beschichtungsteilchen reagieren können, als die Täler. Man bezeichnet dies auch als Abschattung. Die blumenkohlartige Struktur der kegelförmigen Kristallite entsteht durch ständige sekundäre Keimbildung auf der Oberfläche.<sup>[124–130]</sup>

#### $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$

Die Materialfilme, welche aus Abscheidungen mit den Tetrakistrimethylsilylmethyltitan-Precursor erhalten wurden, weisen eine ähnliche Struktur auf. Auch hier sind Kugeln und Blumenkohlstrukturen an der Oberflächliche erkennbar. Zunächst wird die Abscheidungsreihe bis 700 °C näher beschrieben.

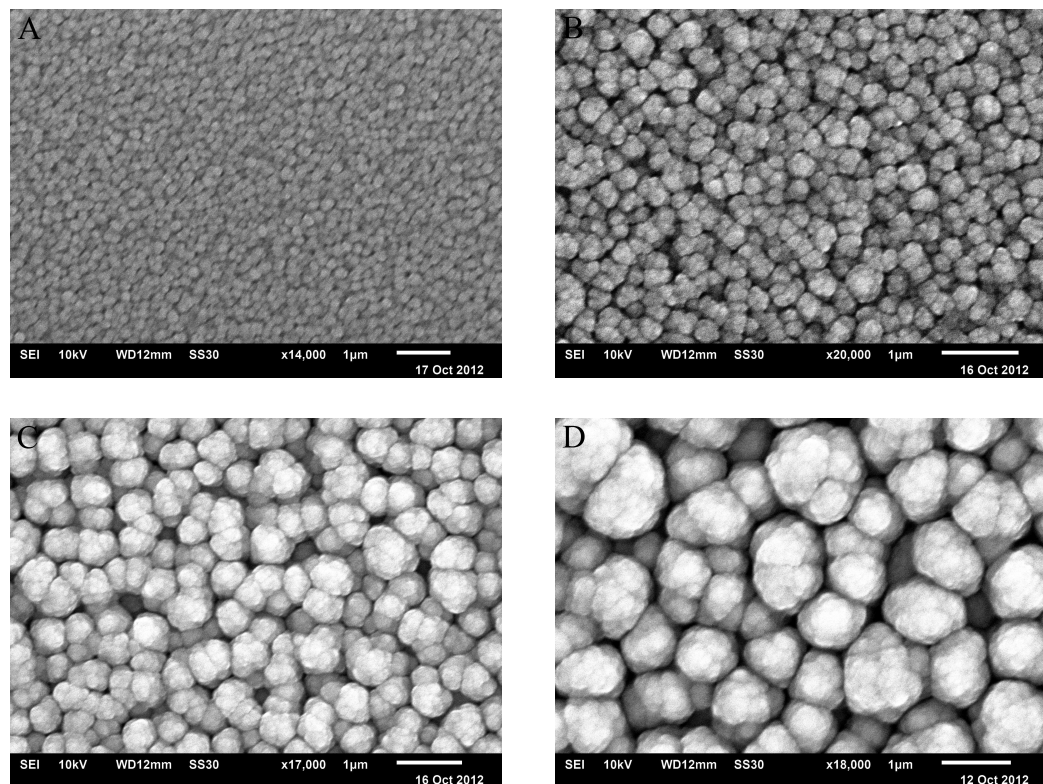


Abbildung 3.52: REM-Aufnahmen der mit Trimethylsilylmethylprecursor erzeugten Beschichtung: (A) 500, (B) 550 °C, (C) 600 °C und (D) 650 °C

Die Oberflächenmorphologien der Filme sind ähnlich, sieht man davon ab, dass bei den aus  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$  abgeschiedenen Filmen die Ausbildung dieser Struktur erst bei höheren Temperaturen stattfindet. Offenbar erfordert die Ausbildung kristalliner Verbünde anstelle einer amorphen Belegung hier eine höhere Energie, denn der Temperaturbereich für den Übergang in die säulenartige Struktur deckt sich auch mit einer verstärkten Ausprägung der kristallinen Strukturen laut Pulverdiffraktometrie.

Trotz der starken Ähnlichkeiten der Oberflächenmorphologie stellt man

beim Vergleich der Querschnittsansichten für die verschiedenen Precursoren einen wesentlichen Unterschied fest (Abbildung 3.53). Der Trimethylsilylmethylprecursor erzeugt einen säulenartigen Aufbau, jedoch sind diese Säulen so dicht gepackt, dass die Grenzflächen aneinander stoßen. Damit ist diese Beschichtung nicht mehr klar der Zone 1 nach Movchan und Demchishin zuzuordnen, sondern fällt in den Bereich, für den J. A. Thornton eine Übergangszone Zone T eingerichtet hat. Strukturen dieser Zone weisen faserige Kristallite auf, deren Grenzflächen aneinander stoßen.<sup>[121]</sup>

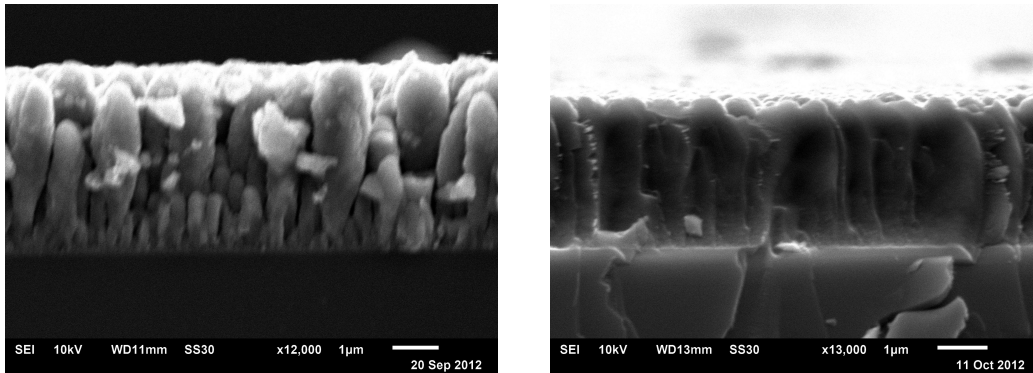


Abbildung 3.53: Querschnitt-REM-Aufnahmen der mit Neopentyl-(links) und Trimethylsilylmethylprecursor (rechts) erzeugten Beschichtung bei 700 °C

## **Cp\*TiMe<sub>3</sub>**

**Thermische Abscheidungen** Die Strukturen der Abscheidungen mit dem Cp\*TiMe<sub>3</sub>-Precursor unterliegen einer deutlich geringeren Ordnung. Betrachtet man die oberflächliche Morphologie der Filme, die im Cold-Wall Reaktor erhalten wurden (Abbildung 3.54), bilden sich auch hier mit steigender Temperatur Blumenkohlstrukturen aus. Kugelförmige Erhebungen sind eher vereinzelt vertreten.

Im Vergleich zu den Materialfilmen aus den reaktivgasfreien Abscheidungen weist die Oberflächenmorphologie der Filme aus den wasserstoffgestützten Abscheidungen deutlich kleinere Strukturen auf, wie der Vergleich bei 650 °C zeigt (Abbildung 3.55).

### 3. Theoretischer Teil

---

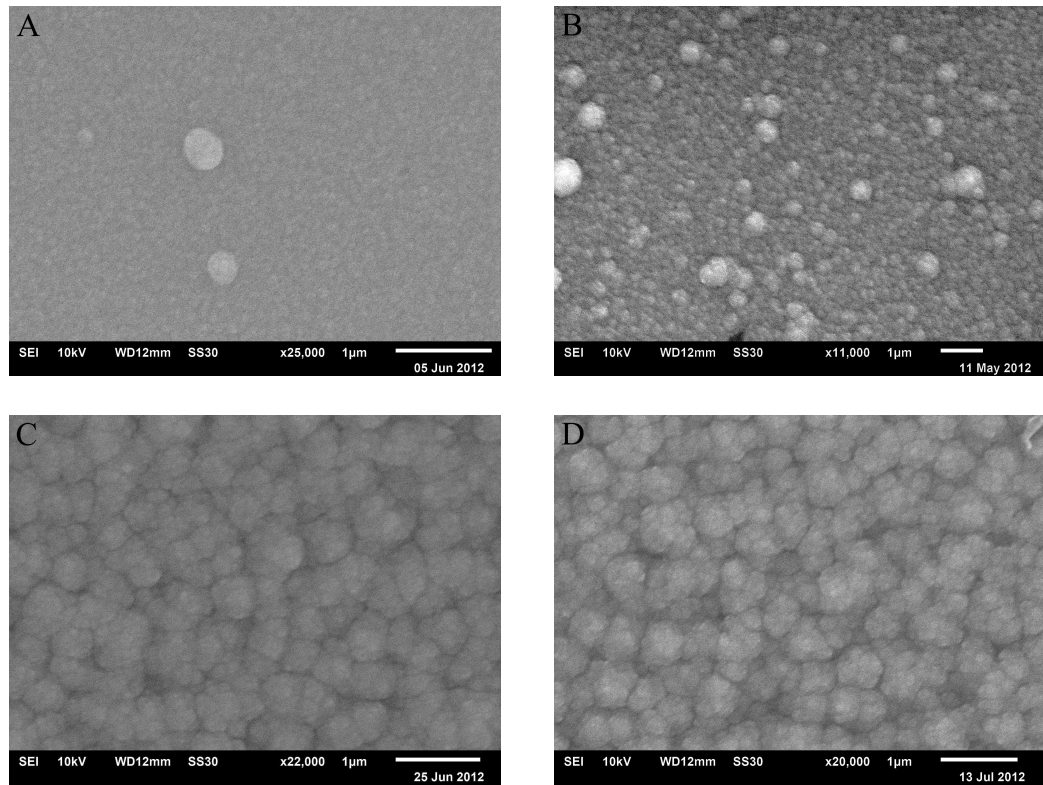


Abbildung 3.54: REM-Aufnahmen der mit Pentamethylcyclopentadienylprecursor erzeugten Beschichtungen: (A) 550 °C, (B) 600 °C, (C) 650 °C und (D) 700 °C

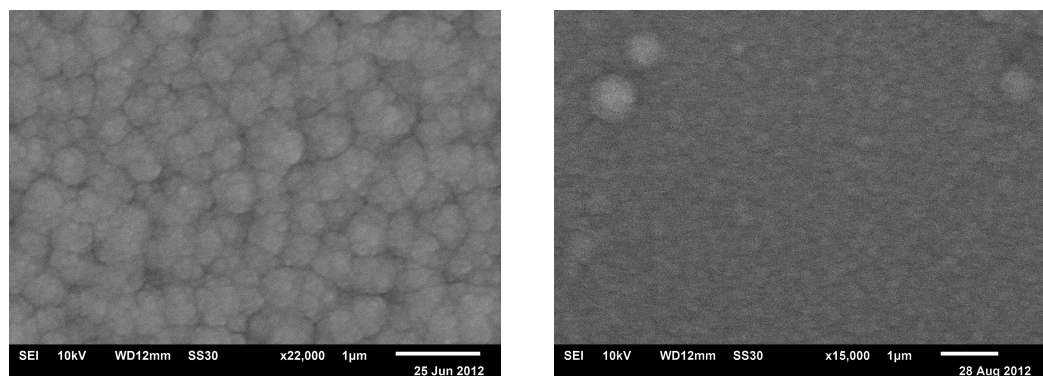


Abbildung 3.55: REM-Aufnahmen der mit Pentamethylcyclopentadienylprecursor erzeugten Beschichtungen bei 650 °C ohne (links) und mit Wasserstoffstrom (rechts)

Die Querschnittsansicht in Abbildung 3.56 zeigt, dass eine ungeordnete Schicht vorliegt. Wird der raue Querschnitt im Cross-Section-Polisher poliert, verbleibt eine annähernd planare Schnittfläche.

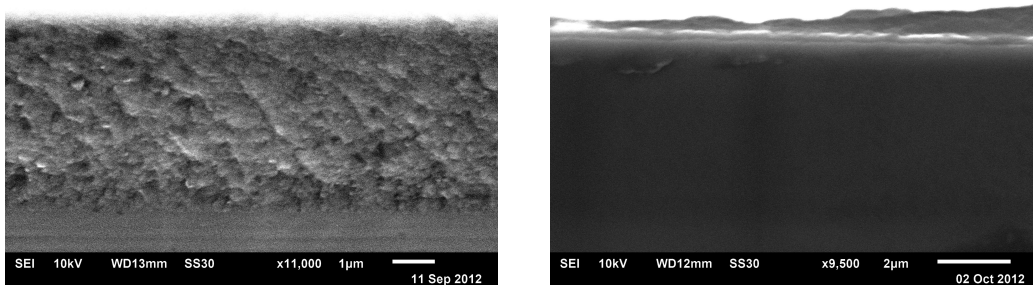


Abbildung 3.56: Querschnitt-REM-Aufnahmen der mit Pentamethylcyclopentadienylprecursor erzeugten Beschichtung bei 700 °C im Wasserstoffstrom unpoliert (links) und poliert (rechts)

Die ungeordnete Struktur der Beschichtung und der hohe Kohlenstoffgehalt dieser Abscheideergebnisse lassen folgenden Schluss zu: Die Titancarbid-Kristallite können sich nicht gut in einem eigenen Verbund anordnen, da sie von einer Matrix aus teils geordnetem Graphit, teils amorphen Kohlenwasserstoffverunreinigungen umgeben sind.

**Plasmaabscheidungen** Die Ergebnisse der Abscheidungen aus dem Cp\*-TiMe<sub>3</sub>-Precursor zeigen eine vergleichbare Morphologie wie die rein thermisch erzeugten Beschichtungen. Auch hier werden im Allgemeinen eine raue Blumenkohlstruktur an der Oberfläche, vereinzelte kugelförmige Aufwachsungen, sowie eine unorientierte Strukturierung im Querschnitt beobachtet.

Auffällig ist die Abhängigkeit der Ausbildung kugelförmiger Aufwachsungen vom Wasserstoffanteil im Plasma (Abbildung 3.57). Man sieht mit steigendem Wasserstoff-Anteil im Plasma eine Vermehrung der kugelförmigen Aufwachsungen.

### 3. Theoretischer Teil

---

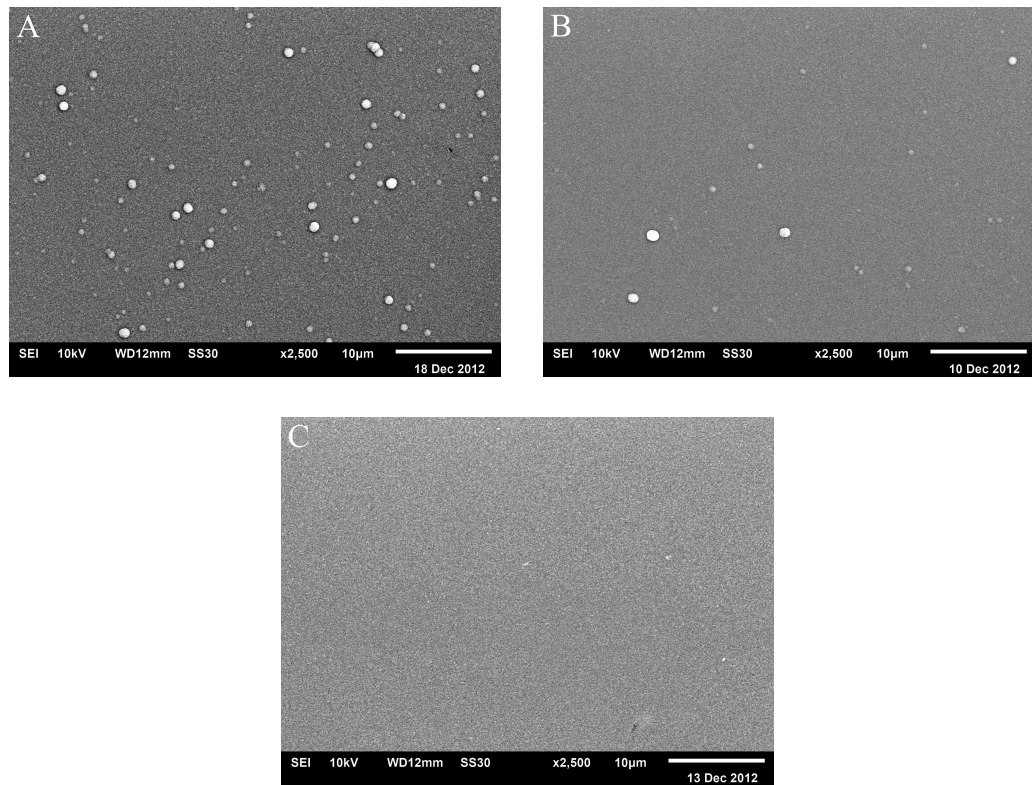


Abbildung 3.57: REM-Aufnahmen der Oberfläche einiger  $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$ -Abscheidungen im Plasmareaktor bei 50 W mit verschiedenen Gasmischungen: (A) Wasserstoff-Argon (5:1), (B) Argon-Wasserstoff (3:2) und (C) reines Argon



### 3.6.5 Zersetzungsmechanismen

Um zu verstehen, warum welche Zusammensetzung der Beschichtung für die verschiedenen Precursoren erhalten wird, wurde der Zersetzungsmechanismus der Verbindungen untersucht. Hierzu wurden TGA-Untersuchungen und NMR-Analysen der flüchtigen Abscheidungsprodukte durchgeführt. Das Probenmaterial für letztere wurde mithilfe eines eigens dafür konzipierten Hot-Wall Reaktors erzeugt. Aufbau, Funktion und Versuchsablauf sind in Abschnitt 3.5.5 erläutert. Die TGA/DSC-Kurven wurden ebenfalls bereits kurz im Zusammenhang mit der Untersuchung der precursorspezifischen Eigenschaften angesprochen und sollen hier ausführlicher diskutiert werden.

#### **Np<sub>4</sub>Ti**

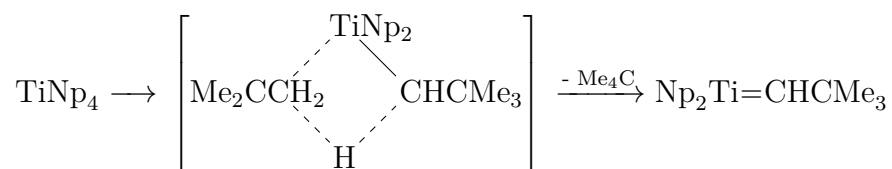
Die möglichen Zersetzungsmechanismen von Np<sub>4</sub>Ti wurden sowohl für Vorgänge in Lösung, wie auch in der Gasphase bereits ausgiebig theoretisch und experimentell untersucht.<sup>[37,39–42,96]</sup> Es werden als mögliche initiiierende Schritte die intra- oder intermolekulare  $\alpha$ -H Abstraktion, die  $\gamma$ -H Abstraktion, eine  $\beta$ -Methyleliminierung oder alternativ eine homolytische Umlagerung vorgestellt, welche in Abbildung 3.58 illustriert sind.

Quantenmechanische *ab initio* Berechnungen zeigen für den Vergleich von monomolekularer  $\alpha$ -H Abstraktion mit der  $\gamma$ -H Abstraktion, dass erstere bevorzugt wird.<sup>[41]</sup> Berechnungen von Wu *et al.*<sup>[42]</sup> bestärken außerdem ein Postulat von Schrock *et al.*<sup>[131]</sup>, welches besagt, dass der monomolekulare Mechanismus für die  $\alpha$ -H Abstraktion bei sperrigen Liganden einem bimolekularem Mechanismus vorgezogen wird.

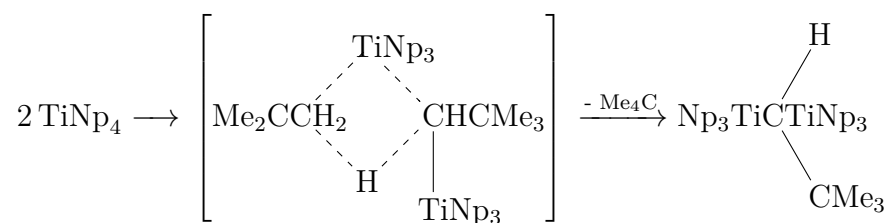
Girolami *et al.*<sup>[40]</sup> haben die gasförmigen Nebenprodukte der Precursorzersetzung bei 250 °C mittels GC/MS untersucht und schließen aufgrund eines Mangels an Isobuten den Mechanismus der  $\beta$ -Methyleliminierung aus. NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen die Bildung von Neopentan und Isobutan als Hauptprodukte. Spuren von Dineopentyl, Isobuten, Propan, Ethylen und Methan werden ebenfalls detektiert. Die Ergebnisse der Thermolyse mit deuteriummarkiertem Np<sub>4</sub>Ti bestätigt die oben genannte Annahme, dass vorwiegend die  $\alpha$ -H Abstraktion stattfindet. Es werden nä-

**$\alpha$ -H Abstraktion**

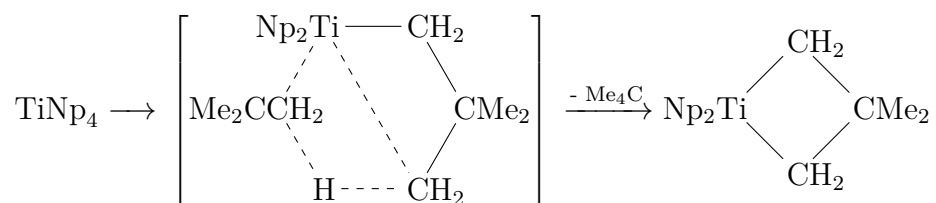
intramolekular:



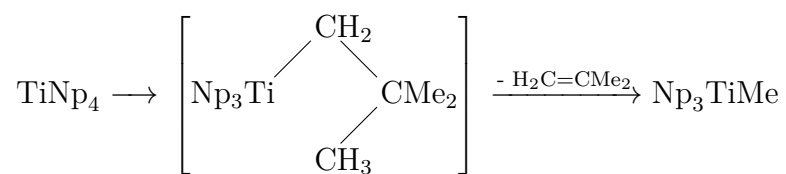
intermolekular:



**$\gamma$ -H Abstraktion:**



**$\beta$ -Methyl Eliminierung:**



**homolytische Umlagerung:**

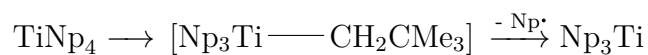


Abbildung 3.58: Potentielle Initiierungsschritte für die Zersetzung von  $\text{Np}_4\text{Ti}$

herungsweise drei Äquivalente Neopentan pro Precursormolekül detektiert, so dass Girolami *et al.*<sup>[40]</sup> nach entsprechenden weiteren Experimenten einen vollständigen Mechanismus zur Gasphasenzersetzung des Neopentylprecursors zu Titancarbid vorschlagen konnten (Abbildung 3.59).

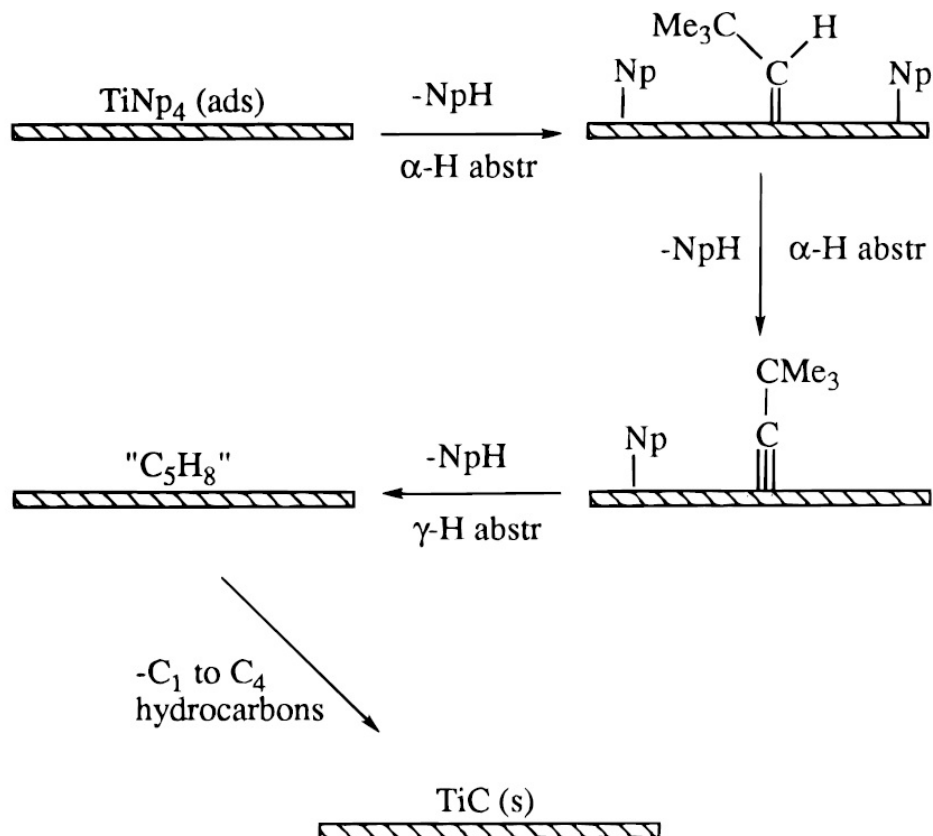


Abbildung 3.59: Von Girolami *et al.*<sup>[40]</sup> postulierter Zersetzungsmechanismus für  $\text{Np}_4\text{Ti}$

Smith *et al.*<sup>[96]</sup> haben durch massenspektroskopische Untersuchungen die Bildung von Neopentan und Isobutylen sowie Methan bei einer Abscheidetemperatur von 570 °C nachweisen können.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente bei 700 °C mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen zeigen ebenfalls große Mengen an Neopentan und als zweiten Hauptbestandteil Methan mit ungefähr dem gleichen molekularen Anteil (Abbildung 3.60). Isobutan ist nur in Spu-

### 3. Theoretischer Teil

ren detektierbar. Stattdessen werden Isobuten (ca. 2/3 Äquivalente bezogen auf den Neopentananteil), kleinere Mengen Ethen (ca. 1/4 Äquivalente) und Ethan (ca. 1/6 Äquivalente) im NMR-Spektrum gefunden. Auch Spuren von Propen können detektiert werden.

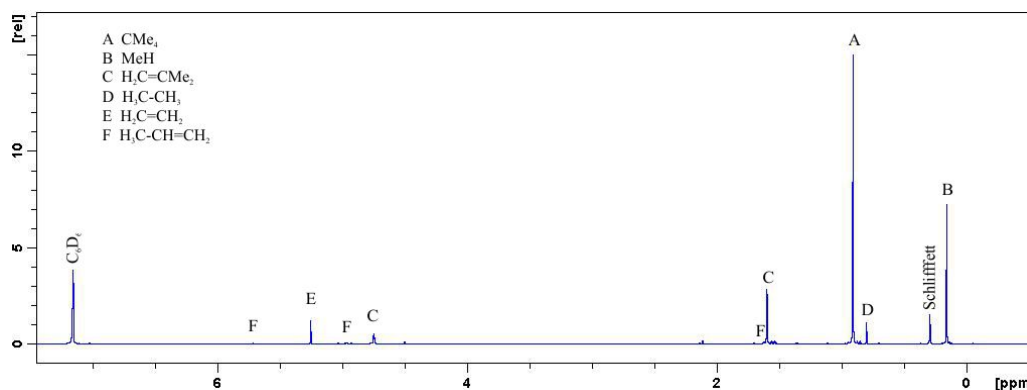
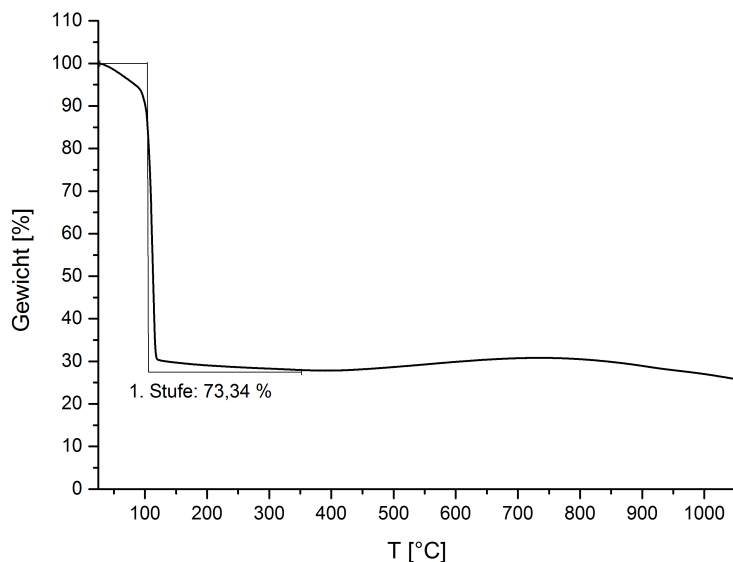


Abbildung 3.60: NMR-Spektrum der gasförmigen CVD-Produkte des Np-Precursors

Da die Abscheidung bei 700 °C durchgeführt wurde, wird das erwartete Hauptzersetzungsprodukt (Neopentan) durch den hohen thermischen Einfluss in kleinere Kohlenwasserstofffragmente zerlegt. Nur so kann der hohe Methananteil unter den flüchtigen Nebenprodukten erklärt werden. Die Bildung von Neopentan und Isobuten sowie Methan deckt sich mit den durch massenspektroskopische Untersuchungen erhaltenen Ergebnissen von Smith *et al.*<sup>[96]</sup>. Diese haben Abscheidungen mit Tetraneopentyltitan bei einer Temperatur von 570 °C untersucht.

Aufgrund der hohen Methanmenge ist nicht anzunehmen, dass das gefundene Isobuten auf einen alternativen Zersetzungsweg über  $\beta$ -Methyleleminierung zurückzuführen ist, sondern entsteht vermutlich ausschließlich durch Zersetzung von Neopentan. Dieser Verlauf erklärt nicht nur die im NMR detektierten Hauptprodukte, sondern auch die meisten Nebenprodukte und Spuren. Da im Letzten der von Girolami *et al.* beschriebenen Reaktionsschritte für die TiC-Bildung weitere nicht näher spezifizierte organische Nebenprodukte entstehen, ist dies eine mögliche Ursache für die übrigen Spuren.

Bei näherer Betrachtung der aufgenommenen TGA-Zersetzungskurve von

Abbildung 3.61: TGA-Kurve von  $\text{Np}_4\text{Ti}$ 

$\text{Np}_4\text{Ti}$  (Abbildung 3.61) stellt sich heraus, dass diese für die Aufklärung des Zersetzungsmechanismus im Bereich hoher Temperaturen nicht als sichere Quelle herangezogen werden kann. Die Molmasse von Tetraneopentyltitan stellt mit  $M(\text{TiC}_2\text{H}_{44}) = 332,45 \text{ g/mol}$  100 % der Masse. Würde reines  $\text{TiC}$  mit einer Molmasse von  $M = 59,89 \text{ g/mol}$  als Rückstand verbleiben, so wäre ein Masseverlust von 81,99 % zu erwarten. Der um 112 °C liegende maximale Masseverlust beträgt jedoch nur 73,34 %. Bei steigenden Temperaturen wird zunächst ein sanfter Abfall der Stufe, ab 400 °C dann jedoch ein erneuter Anstieg in der verbleibenden Masse beobachtet. Dieses deutet darauf hin, dass die Sauerstoff- und Wasserreste in dem als Trägergas verwendeten Argon (nicht aufgereinigt) eine Oxidation des Precursors und damit die Massezunahme fördern. Mit erwarteten 76 % Masseverlust zur Bildung von  $\text{TiO}_2$  liegt es nahe anzunehmen, dass sich vorwiegend dieses, sowie Kohlenstoffrückstände in Form schwarzer organischer Reste gebildet hat. Auch der aus der TGA entfernte Rückstand bestätigt mit seiner grauen Farbe sowie durch EDX-Analytik ermittelten großen Sauerstoffanteilen diese Annahme. Unter der Prämisse, dass der Zerfallsmechanismus bei niedrigen Temperaturen noch

nicht wesentlich von dem Sauerstoffeinfluss verändert wird, kann jedoch geschlossen werden, dass die Neopentanabspaltung unter TGA-Bedingungen bereits vorwiegend und einstufig bei niedrigen Temperaturen stattfindet.

Unter Betrachtung aller Einzelheiten ist der Mechanismus von Girolami *et al.*<sup>[40]</sup> auch für die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse eine schlüssige Erklärung.

#### $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$

Für die Zersetzung der Verbindung  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$  gibt es in der Literatur keine analogen Studien. Groshens *et al.*<sup>[95]</sup> haben über den CVD-Zersetzungsmechanismus von  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{TiCl}_3$  berichtet, wobei in NMR-spektroskopischen Untersuchungen bei wasserstoffunterstützten Abscheidungen bei 730 °C als Hauptprodukt Tetramethylsilan gefunden wurde. Daraus wird geschlossen, dass sich eine kohlenstofffreie Titanchlorid-Spezies bildet (Gleichung 3.13).



Aufgrund der Ähnlichkeit in der Struktur mit  $\text{Np}_4\text{Ti}$  und  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{TiCl}_3$  ist anzunehmen, dass es bei der Zersetzung von  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$  zur Bildung Tetramethylsilan von kommt. Dies bestätigt auch die für diese Arbeit durchgeführte NMR-Analyse der flüchtigen Reaktionsprodukte (Abbildung 3.62); es ist vorwiegend Tetramethylsilan vorhanden. Zudem werden halb so viele Äquivalente Methan und 1/10 Äquivalente Ethan gefunden. Auch Spuren von Ethen können detektiert werden. Da aber kein Siliziumanalogon zum Isobuten im Spektrum gefunden wird, ist der Methangehalt offenbar nicht auf eine Zersetzungsreaktion von Spaltprodukten zurückzuführen, sondern muss auf anderem Wege entstehen.

Als Zerfallsprozess ist ein analoger Mechanismus zum Neopentylprecursor anzunehmen, bei dem mittels  $\alpha$ -H Abstraktion an einem der Trimethylsilylmethylreste des Titans Tetramethylsilan entsteht, und mittels  $\alpha$ -H Abstraktion an einem der Methylreste des Siliziums Methan abgespalten wird (Abbildung 3.63). Als Nebenprodukte können anstelle des Methans auch durch Oberflächendiffusion der  $\text{CH}_3$ - oder  $\text{CH}_2$ -Reste Ethan oder Ethen abgespal-

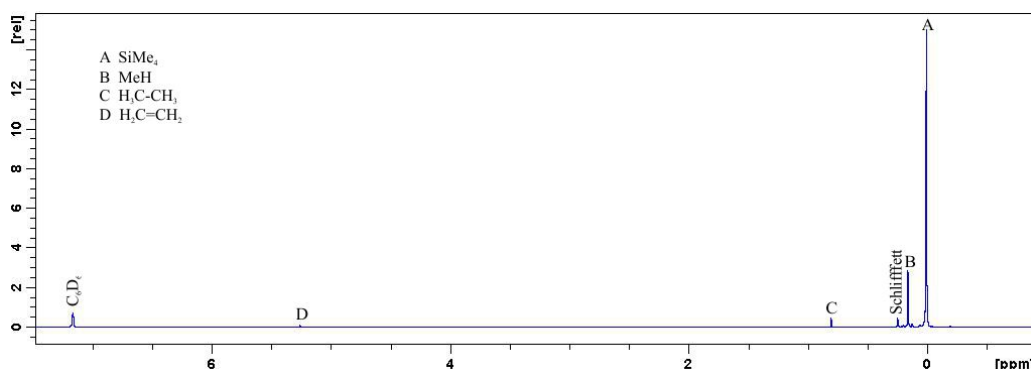


Abbildung 3.62: NMR-Spektrum der gasförmigen CVD-Produkte aus dem TMS-Precursor

ten werden. Dieser Mechanismus erklärt die Entstehung aller gefundenen flüchtigen Verbindungen.

In welcher Reihenfolge dies stattfindet, konnte durch ein einfaches Experiment überprüft werden. Das Erhitzen von  $(\text{TMSCH}_2)_4\text{Ti}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  auf  $50\text{ }^\circ\text{C}$  ergab mittels NMR-Untersuchung die Bildung von Tetramethylsilan und einem braunen, unlöslichen Rückstandes neben dem Edukt, jedoch kein Methan. Offenbar ist der erste Schritt bei bereits niedrigen Temperaturen die Tetramethylsilan-Abspaltung.

Das Ergebnis der TGA-Untersuchung von  $(\text{TMSCH}_2)_4\text{Ti}$  ist in Abbildung 3.64 abgebildet. Von den 100 %, die einer Molmasse von  $M(\text{C}_{16}\text{H}_{44}\text{Si}_4\text{Ti}) = 396,75\text{ g/mol}$  entsprechen, werden in einer ersten, nicht klar abgegrenzten Stufe ca. 10 %, insgesamt mit einer zweiten Stufe dann ca. 74 % der Masse in die Gasphase überführt. Einen Massezuwachs, der auf Oxidationsprozesse hindeutet, ist hier bei etwa  $600\text{ }^\circ\text{C}$  zu beobachten. Offenbar macht der Silylmethylrest den Precursor weniger anfällig für die Reaktion mit Sauerstoff. Die erste Stufe dürfte - in Übereinstimmung mit dem Versuch im deuterierten Lösemittel - die beginnende Abspaltung des ersten Tetramethylsilans sein. Um etwa  $150\text{ }^\circ\text{C}$  verläuft die Masseverlustkurve so steil, dass offenbar ein schnellerer Zerfall einsetzt, welches zusammen mit der Tatsache, dass es keine weiteren Abstufungen gibt, daraufhin deutet, dass oberhalb dieser Temperatur verschiedene Zersetzungsreaktionen parallel ablaufen.

Die EDX-Analyse des Rückstandes aus der TGA-Untersuchung zeigte

### 3. Theoretischer Teil

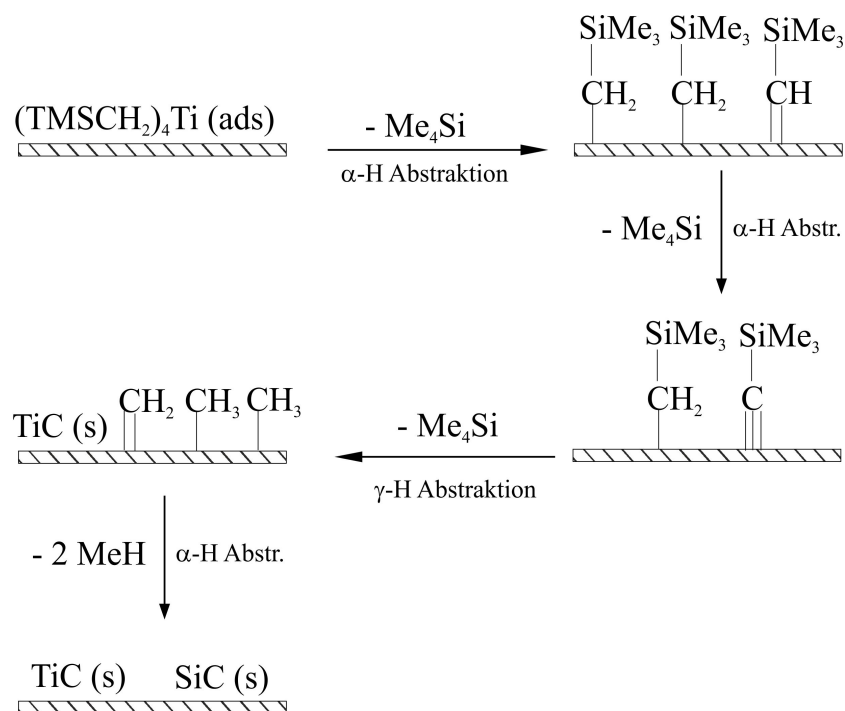


Abbildung 3.63: Postulierter Zersetzungsmechanismus für  $(\text{TMSCH}_2)_4\text{Ti}$

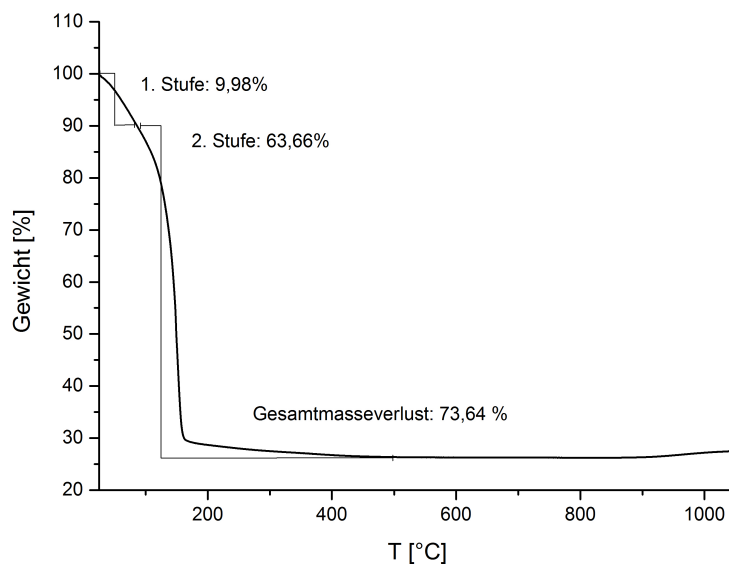


Abbildung 3.64: TGA-Kurve von  $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{TMS})_4$



eine unspezifische Zusammensetzung von C, O, Ti und Si.

Wenn davon ausgegangen wird, dass als Zielverbindung eine Mischung aus TiC und SiC im gleichen Mengen entsteht, so würde man einen theoretischen Masseverlust von 74,8 % erwarten, welches gut mit den praktischen Ergebnissen übereinstimmt und nur wenige Kohlenstoff(-silyl)-Reste im Rückstand vermuten lässt.

Die Zusammensetzung von Ti: 14 At-%, Si: 21 At-% und C: 64 At-%, welche mittels EDX bei den 1000 °C-Abscheidungen erhalten wurde, stützt die These für einen derartigen Zerfallsprozess, bei dem jedoch einige der Silylmethyl- und vor allem Methylreste nicht vollständig abgespalten werden.

### **Cp\*-Precursor**

Die Untersuchung des Zersetzungsmechanismus für die Verbindung Cp\*TiMe<sub>3</sub> wurde in Ansätzen von Mena *et al.* [132] durchgeführt. Diese zerlegten die Verbindung bei etwa 100 °C in toluolischer Lösung zu Methan und ein titanhaltiges Methylidincuban [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Ti(μ<sub>3</sub>-CH)]<sub>4</sub>. Hierbei wird als Mechanismus zunächst die Methyl-Bildung [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)-Ti(CH<sub>2</sub>)Me] und dessen anschließende Dimerisierung und zuletzt die Reaktion zur Zielverbindung vorgeschlagen. Alternativ ist die Tetramerisierung der einkernigen Methylidin-Spezies [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)-Ti≡CH] angesprochen worden. Der postulierte Mechanismus ist in Abbildung 3.65 dargestellt.

Die Vermutung, dass ein ähnlicher Zersetzungsprozess auch in der Gasphase stattfindet, liegt nahe, da sowohl die NMR-Untersuchungen (Abbildung 3.66), wie auch die thermogravimetrische Analyse für eine Methanabspaltung sprechen. Im TGA/DSC-Diagramm (Abbildung 3.67) ist eine erste Masseverluststufe von ca. 15 % zu verzeichnen, welches der Abspaltung von zwei Methanmolekülen entspricht.

Die Masseverlustkurve aus der TGA-Messung geht bei höheren Temperaturen in einen Masseanstieg über, welcher durch einen deutlich exothermen Prozess (617 °C) bestimmt wird. Dies ist offenbar eine Oxidationsreaktion mit im Trägergasstrom vorhandenen Sauerstoffresten, weshalb diese Daten nicht zur Klärung des (sauerstofffreien) Zersetzungsmechanismus herangezogen

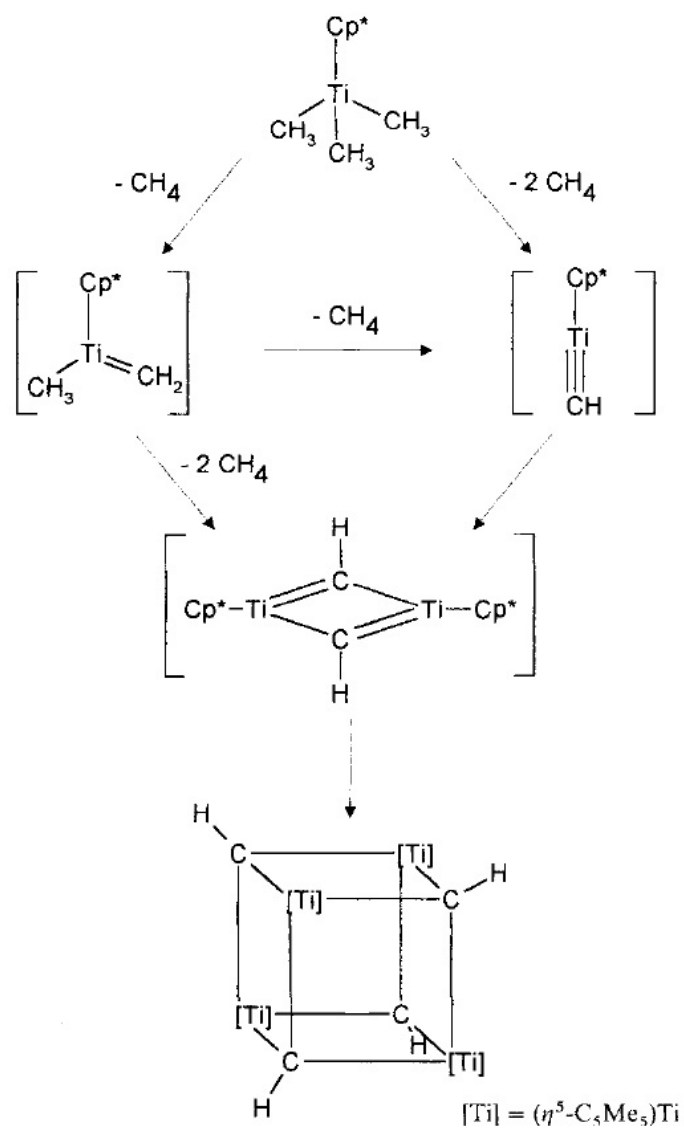


Abbildung 3.65: Von Mena *et al.*<sup>[132]</sup> postulierter Zersetzungsmechanismus für  $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$  in Lösung

### 3.6. Ergebnisse der Abscheidereihen

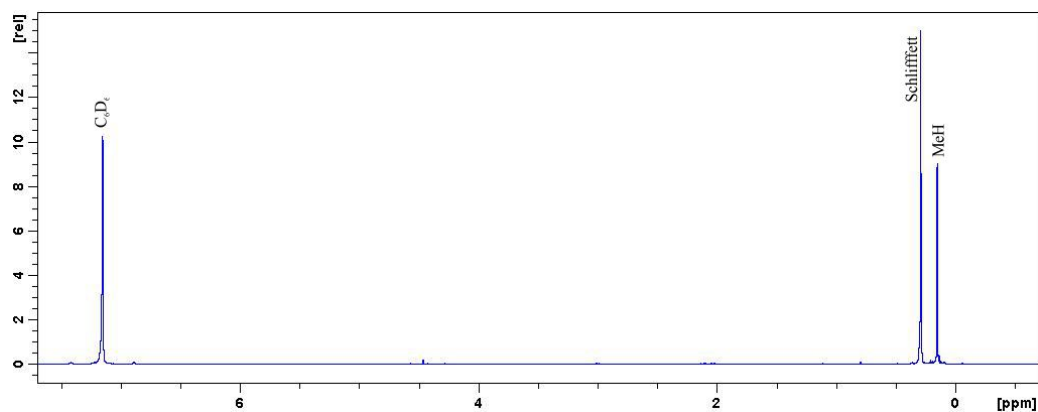


Abbildung 3.66: NMR-Spektrum der gasförmigen CVD-Produkte aus dem  $Cp^*$ -Precursor

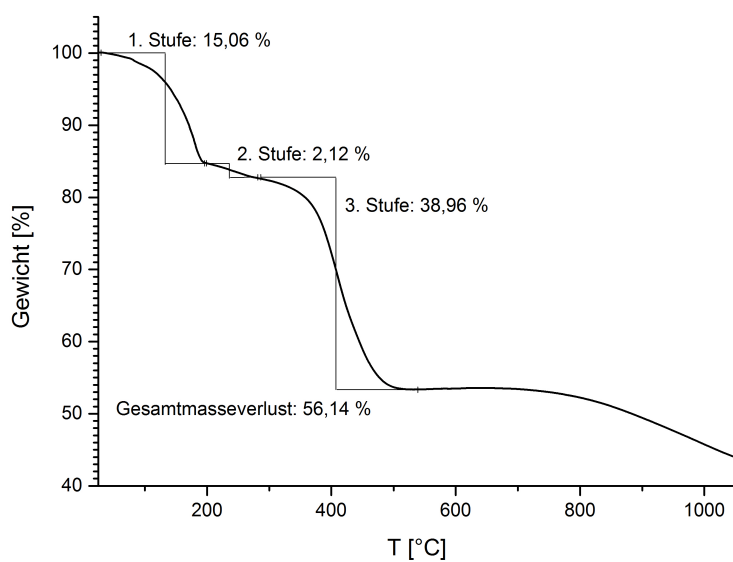


Abbildung 3.67: TGA-Kurve von  $Cp^*TiMe_3$

### 3. Theoretischer Teil

---

gen werden können. Belegt ist nur, dass es unter TGA-Bedingungen zu weiterem Masseverlust kommt und als Filmzusammensetzung aus den Abscheidungen im Cold-Wall Reaktor ein C:Ti-Verhältnis von ca. 7:1 bei 700 °C, bzw. 5:1 bei 1000 °C gefunden wird. Der genaue Zersetzungsmechanismus bleibt folglich ungeklärt

### 3.6.6 Vergleich der Precursoren

Im Überblick betrachtet ergeben sich für die einzelnen Precursoren verschiedene Vor- und Nachteile.

Der literaturbekannte Precursor  $\text{Np}_4\text{Ti}$  liefert unter den hier angewandten Bedingungen kein reines Titancarbid, kommt aber in seiner Zusammensetzung und Kristallinität dem deutlich näher als die anderen Precursoren und stellt damit die besten Abscheideergebnisse. Zudem kann man bei sehr niedrigen Temperaturen entsprechende Erfolge erzielen. Während diese Aspekte klar für den Neopentylprecursor sprechen, sind aber auch dessen Nachteile nicht zu vernachlässigen. Beispielsweise erwies sich die Synthese als aufwändiger im Vergleich zu den anderen Verbindungen.

Soll die erhaltene Titancarbidsschicht als Hartstoffbeschichtung eingesetzt werden, ist aufgrund der erhaltenen Säulenstruktur eine Eignung fragwürdig, da, wie in Abschnitt 3.2.1 kurz erläutert, die Struktur und die mechanischen Eigenschaften der Materialfilme miteinander korrelieren.

Bei der Untersuchung des  $(\text{Me}_3\text{CCH}_2)_4\text{Ti}$ -Precursors hat sich herausgestellt, dass bei der Abspaltung der Tetramethylsilylmethylgruppen das Silizium nicht vollständig in Form flüchtiger Verbindungen entfernt wird, sondern stattdessen zu großen Anteilen in der Schicht verbleibt. Auf diesem Wege können also keine reinen TiC-Schichten erzeugt werden und das System wird deutlich komplexer. Als weiterer Nachteil ist hier zu sehen, dass der Zersetzungsmechanismus über einen viel zu breiten Temperaturbereich stattfindet und es aufgrund des geringen Dampfdruckes äußerst schwierig ist, größere Mengen für die Abscheidung in die Gasphase zu überführen.

Der  $\text{Cp}^*$ -Rest des  $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$ -Precursors fördert offenbar den Einbau von graphitischem Kohlenstoff in das Kristallgitter der Beschichtung deutlich stärker als der Trimethylsilylmethyl- oder Neopentylrest. Zwar wird bei den anderen Precursoren ebenfalls graphitischer Kohlenstoff detektiert, dies jedoch in geringerem Ausmaß. Ursache hierfür ist offenbar, dass es sich bei dem  $\text{Cp}^*$ -Rest um eine deutlich schlechtere Abgangsgruppe handelt, als es der Neopentyl- oder Trimethylsilylmethylrest ist. Zudem ist die bereits vorgegebene  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung der Ring-Kohlenstoffatome eine treibende Kraft

### 3. Theoretischer Teil

---

für die Graphitisierung. Der hohe Kohlenstoffgehalt sorgt dafür, dass sich eine dichte Struktur im Materialfilm bildet, welche sich positiv auf die Eigenschaften als Schutzbeschichtung auswirkt. Außerdem ist die Verbindung synthetisch gut zugänglich und vergleichsweise stabil.

# Kapitel 4

## Experimenteller Teil

### 4.1 Analysemethoden

#### 4.1.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Im Laufe der Entwicklung der Mikroskopie zur Ergänzung der Auflösungsgrenze des menschlichen Auges (0,1 bis 0,2 mm) hat man zunächst mit Hilfe von Glaslinsen im Rahmen der Lichtmikroskopie eine verbesserte Auflösung von  $0,2\text{ }\mu\text{m}$  erreicht. Da das Auflösungsvermögen proportional zur Wellenlänge ist, führte die Verwendung kurzwelligeren Lichtes (ultraviolette Strahlung) zunächst zur weiteren Verbesserung. Deutlich effektiver war schließlich die Nutzung von Elektronenstrahlen für bildgebende Systeme. Für das Elektronenmikroskop werden analog zu den Glaslinsen im Lichtmikroskop elektrische und magnetische Felder als brechende Systeme verwendet.<sup>[133]</sup>

In der Rasterelektronenmikroskopie scannt ein Elektronenstrahl rasterartig über die Probe. Der eintreffende Elektronenstrahl (Primärelektronenstrahl, PE) löst Effekte wie Sekundärelektronen (SE) und Rückstreuielektronen (BSE) aus, wodurch sich die Helligkeitsmodulation des Abbildes ergibt. Als Resultat erhält man ein indirektes Bild der Probenoberfläche.<sup>[133]</sup>

Der hierzu erforderliche Aufbau ist in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt. Das Rasterelektronenmikroskop besteht im Wesentlichen aus der Elektronenkanone, einem Linsensystem (Kondensor- und Objektivlinse, Ablenkspulen und Aperturblende), dem Detektor mit Verstärker (Faraday'scher

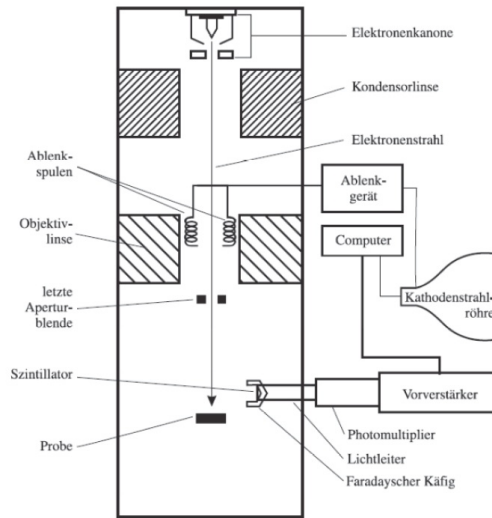


Abbildung 4.1: Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops<sup>[134]</sup>

Käfig, Lichtleiter und Photomultiplier) und dem Darstellungssystem.<sup>[133]</sup>

Zur Erzeugung des Elektronenstrahls werden eine Kathode, ein Wehneltzylinder und eine Anode kombiniert (siehe Abbildung 4.2). Verwendet werden thermoionische, Schottky- oder Feldemissionskathoden, welche Elektronen freisetzen, die wiederum durch eine zwischen Kathode und Anode angelegte Spannung in die elektronenoptische Achse des Gerätes beschleunigt werden. Im einfachsten Fall handelt es sich um eine Wolfram-Haarnadelkathode, welche durch elektrischen Strom (Heizstrom, „filament current“) aufgeheizt wird. Sind die freien Elektronen des Wolframdrahtes energiereich genug, um das Metall zu verlassen, werden sie durch die Beschleunigungsspannung zum Primärelektronenstrahl, welcher durch eine Öffnung in der Anode hinaustritt. Der zwischen Kathode und Anode befindliche Wehneltzylinder hat die Aufgabe, möglichst viele Elektronen für den Austritt durch die Anode zu bündeln. Hierzu liegt am Zylinder eine hohe negative Spannung an.<sup>[133,135]</sup>

Durch das Linsensystem wird der erzeugte Elektronenstrahl fokussiert auf der Probenoberfläche abgebildet. Die Linsen werden durch elektrischen Strom, der die Linsenspulen durchfließt, gesteuert.<sup>[133,135]</sup>

Der auf die Probe treffende Primärelektronenstrahl tritt mit der Ober-



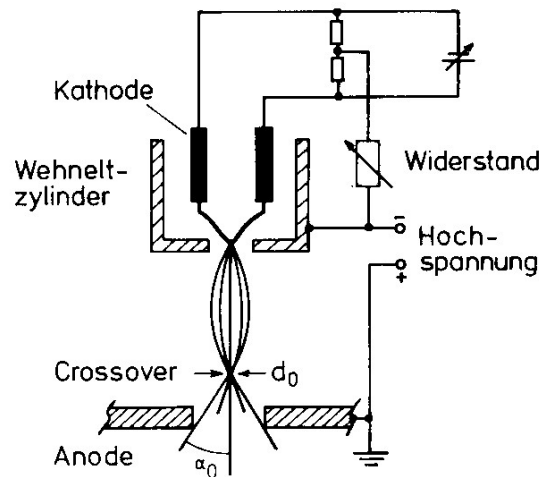


Abbildung 4.2: Anordnung zur Elektronenstrahlerzeugung: Kathode, Wehneltzylinder, Anode<sup>[133]</sup>

fläche in Wechselwirkung. Der Hauptanteil dieser Wechselwirkungen findet innerhalb eines birnenförmigen Eindringbereiches im direkten Umfeld der eintreffenden Primärelektronen statt (dunkler Bereich in Abbildung 4.3). Die Elektronen können sowohl bei ihrem Eintritt in die Probenoberfläche als auch bei ihrem Austritt mit den Hüllenelektronen der Probenatome in Wechselwirkung treten und so Sekundärelektronen freisetzen. Diese Elektronen werden aus äußeren Schalen freigesetzt und haben somit eine relativ niedrige Energie, weshalb nur oberflächennah (je nach Material 5 - 50 nm) erzeugte Sekundärelektronen austreten können (schraffierter Bereich in Abbildung 4.3). Der dunkelgraue Bereich zwischen Eindringtiefe und birnenförmigem Wechselwirkungsbereich in Abbildung 4.3 kennzeichnet die Austrittstiefe der Rückstreuelektronen. Neben den rückgestreuten und den Sekundärelektronen entstehen auch Kathodenlumineszenz (Rekombination von Sekundärelektronen mit Löchern), charakteristische Röntgenstrahlung (entsteht bei Ionisation innerer Schalen eines Atoms) und Augerelektronen (alternativ zur charakteristischen Röntgenstrahlung bei entsprechender Ionisation).<sup>[133,135]</sup>

Je nach Detektor können diese verschiedenen Wechselwirkungsprodukte

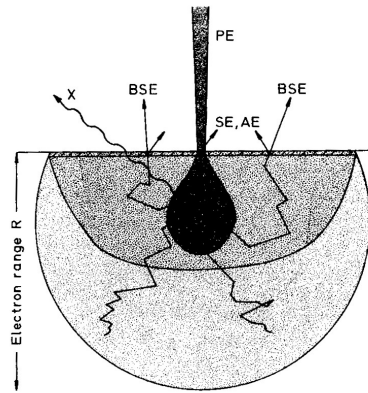


Abbildung 4.3: Entstehung von Sekundärelektronen (SE), Rückstreuerelektronen (BSE), Augerelektronen (AE) und Röntgenquanten (X) <sup>[135]</sup>

aufgenommen und zur Informationsgewinnung verwertet werden. Der wohl wichtigste Detektor zur Abbildung der Topographie ist der SE-Detektor, da die niederenergetischen Sekundärelektronen über eine angelegte Spannung (Saugspannung) in die gewünschte Richtung fokussiert werden können und so in hohen Ausbeuten auf den Detektor treffen. Mit dieser Detektorart werden auch die Rückstreuerelektronen detektiert. Diese werden jedoch nicht von der angelegten Saugspannung beeinflusst, weshalb nur diejenigen Elektronen den Detektor erreichen, welche geradlinig auf ihn zufliegen. Sollen die Rückstreuerelektronen unabhängig von den Sekundärelektronen detektiert werden, kann eine Gegenspannung angelegt werden, um die Sekundärelektronen abzuhalten. <sup>[135]</sup>

### 4.1.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie ist in der Regel mit der Elektronenmikroskopie gekoppelt; der eintreffende Primärelektronenstrahl löst auch charakteristische Röntgenstrahlung aus, welche in diesem Verfahren zur Elementidentifizierung detektiert wird.

Wenn ein Elektron genügend Energie besitzt, kann es beim Auftreffen auf die Probe ein Elektron aus einer inneren Schale herausschlagen. Die so entstandene Lücke wird anschließend durch ein Elektron aus einer höheren

Schale wieder aufgefüllt. Da die Energie eines Elektrons auf einer weiter außen liegenden Schale größer ist, als die Energie eines Elektrons auf einer inneren Schale, wird dabei Energie frei, welche in Form eines Röntgenquants abgegeben wird (Abbildung 4.4).

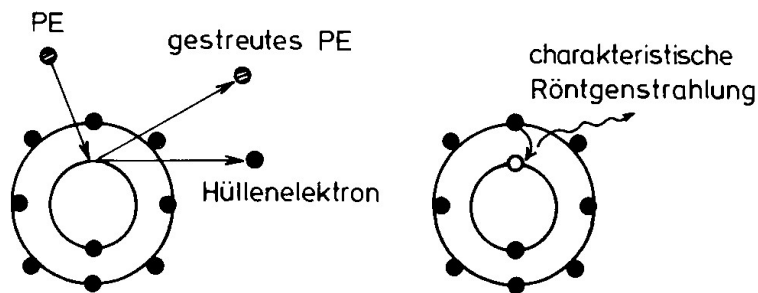


Abbildung 4.4: Entstehung von Röntgenstrahlung durch die Ionisation innerer Schalen<sup>[133]</sup>

Alternativ kann die Energie auch auf ein anderes Elektron übertragen werden, welches das Atom mithilfe dieser zusätzlichen Energie verlassen kann (Augerelektronen). In Abhängigkeit von den herrschenden Bedingungen wird die eine oder andere Form der Energieübertragung begünstigt. Für die energiedispersive Röntgenspektroskopie wird eine möglichst hohe Röntgenquantenausbeute bevorzugt.

Die Energie des Röntgenquants ist charakteristisch für die einzelnen Elemente und dient somit der Elementidentifizierung. Fast alle Elemente besitzen ein Spektrum charakteristischer Röntgenstrahlen, da verschiedene innere Schalen (K-, L-, M-Schale) ionisiert und durch verschiedene äußere Schalen aufgefüllt werden können, wie in Abbildung 4.5 illustriert ist.<sup>[133]</sup>

Die Detektion der Röntgenquanten erfolgt entweder über ein wellenlängendispersives (WDX) oder ein energiedispersives Spektrometer (EDX). Ersteres liefert zwar eine höhere spektrale Auflösung, benötigt aber eine sehr lange Analysenzeit. Als Detektor für das EDX wird ein Silizium-Halbleiterdetektor verwendet. Trifft ein Röntgenquant auf das Halbleitermaterial, wird ein Photoelektron erzeugt, dessen Energie hauptsächlich in die Bildung von Elektronen-Loch-Paaren umgewandelt wird. Diese werden durch eine angelegte

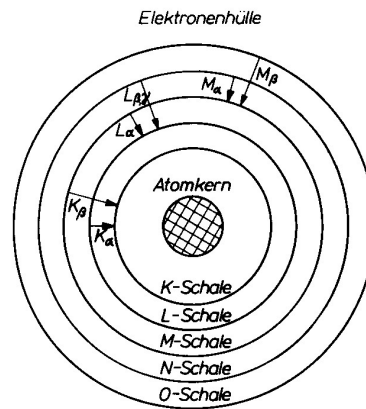


Abbildung 4.5: Vereinfachte Darstellung von Atomaufbau und Röntgenquantenemission<sup>[133]</sup>

Spannung beschleunigt und erzeugen so Ladungspulse, die in Spannungspulse umgewandelt werden. Die Spannungspulse sind proportional zur Energie des einfallenden Röntgenphotons und können somit einem Element zugeordnet werden.<sup>[136]</sup>

Zur ebenfalls möglichen quantitativen Auswertung dieser Daten müssen diverse Korrekturen vorgenommen werden, da die Intensität der Röntgenquanten zum Beispiel abhängig von den Ordnungszahlen der untersuchten Elemente ist. Dies wird durch entsprechende Auswerteprogramme gut erreicht, wobei jedoch gerade bei leichteren Elementen noch ein im Vergleich zu den schweren Elementen großer Fehler verbleibt.<sup>[133]</sup>

### 4.1.3 Pulverdiffraktometrie (XRD)

Die Diffraktometrie ist ein Verfahren zur Messung der Anordnung von Atomen in Kristallstrukturen. Bei einem Beugungsexperiment wird ein Röntgenstrahl auf ein Material gerichtet und der Detektor zeichnet die Intensität des gebrochenen Strahls auf. Durch die Wechselwirkung der Röntgenstrahlen mit der Materie kommt es in verschiedenen Richtungen zur konstruktiven oder destruktiven Interferenz der an den Atomen gestreuten Wellen. Die konstruktiv interferierenden Wellen erzeugen das sogenannte Beugungsbild.

Zwischen diesem und der Kristallstruktur des Materials besteht eine geometrische Beziehung: Das Beugungsbild ist ein Spektrum der in einem Material vorhandenen Periodizität im realen Raum. Atomare Periodizitäten mit einem langen Wiederholungsabstand erscheinen bei kleinen Winkeln, solche mit einem kurzen Wiederholungsabstand bei großen Winkeln. Durch präzise Periodizitäten über weite Distanzen werden sehr scharfe Beugungsreflexe erzeugt. Auch bei Defekten (Verunreinigungen, Fehlordnungen, usw.) entstehen Beugungsreflexe, welche aber verbreitert, deformiert und geschwächt sind. Amorphe Materialien können ebenfalls mit Beugungsexperimenten untersucht werden, jedoch erhält man keine deutlichen Reflexe.<sup>[137]</sup>

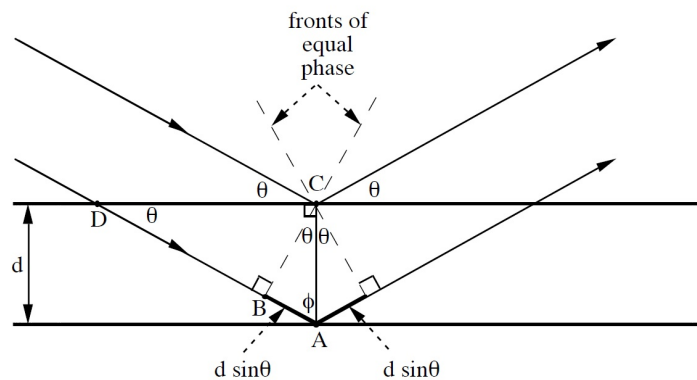


Abbildung 4.6: Geometrie für die Interferenz von Wellen, welche an zwei Ebenen gebeugt werden<sup>[137]</sup>

Damit es zur Beugung einer Welle an einem Kristall kommt, muss die Wellenlänge im Bereich der Atomabstände liegen. Die Bedingung für konstruktive Interferenz wird durch die Bragg-Gleichung (Gleichung 4.1) mathematisch definiert und ist in Abbildung 4.6 graphisch dargestellt. Damit es bei der Addition der Wellen (in der Abbildung als Strahl gezeichnet) zur maximalen Intensität kommt, müssen die Phasen der Wellenfronten beim Austritt aus der Materie übereinstimmen. Dies ist dann der Fall, wenn die Wegdifferenz der beiden Wellen einem Vielfachen der Wellenlänge entspricht:<sup>[137,138]</sup>

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (4.1)$$

#### 4. Experimenteller Teil

---

Der apparative Aufbau eines Pulverdiffraktometers besteht aus

- einer Röntgenquelle,
- einem Goniometer, welches präzise mechanische Bewegungen von Röntgenquelle, Probe und Detektor ermöglicht,
- einem Röntgendetektor,
- der Elektronik, welche in Synchronisation mit der Goniometerposition Detektorpulse zählt.

Die Röntgenquelle besteht aus einem Filament, welches thermoionisch Elektronen freisetzt. Diese werden zur Anode hin beschleunigt, und erzeugen bei ausreichend hoher Beschleunigungsspannung durch ihr Auftreffen auf die Probe eine Mischung aus Bremsstrahlung und für das Anodenmaterial charakteristischen Röntgenstrahlung.

Das Goniometer ist der Aufbau, in welchem die korrekte Ausrichtung von Röntgenquelle, Detektor und Probe beim Abtasten der Winkel  $\theta$  durch präzise mechanische Bewegungen sichergestellt wird (siehe Abbildung 4.7). Aufgrund der sperrigen Röntgenröhre werden meist Probe und Detektor in Winkel und Ort verändert, so dass die Röntgenquelle an einem Ort verbleiben kann. Es befinden sich außerdem diverse Blenden in dem Goniometer, um den eintreffenden und gebeugten Röntgenstrahl parallel zu richten.

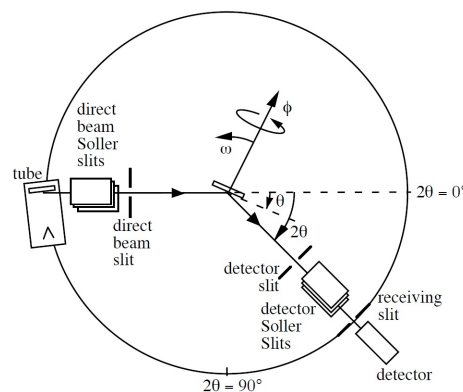


Abbildung 4.7: Schematisches Diagramm eines Goniometers für ein Röntgendiffraktometer<sup>[137]</sup>

Das Prinzip des Röntgendetektors besteht darin, Ladungspulse zu generieren, wenn Röntgenstrahlung absorbiert wird. Eine Röntgendetektorvariante ist in Abschnitt 4.1.2 beschrieben.

#### 4.1.4 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR-Spektroskopie beruht auf den magnetischen Eigenschaften von Atomkernen. Befinden sich diese in einem starken Magnetfeld und werden mit einer Schwingungsquelle konfrontiert, kommt es bei bestimmten Kernen bei einer jeweils charakteristischen Schwingung zur Resonanz. Diese charakteristische Schwingung liegt im Bereich der Radiofrequenz. Durch geringfügige Veränderungen dieser Resonanzfrequenz können Rückschlüsse auf die molekulare Struktur, in welcher sich der Kern befindet, gezogen werden.<sup>[139]</sup>

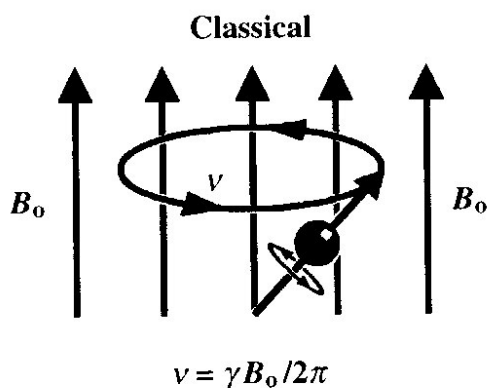


Abbildung 4.8: Präzession des Kerns im Magnetfeld<sup>[139]</sup>

Zum Verständnis bedient man sich zunächst des klassischen Modells. Der positiv geladene Kern von beispielsweise  $^1\text{H}$ - oder  $^{13}\text{C}$ -Atomen kreist um eine Achse (siehe Abbildung 4.8). Die so bewegte Ladung erzeugt ein Magnetfeld, weshalb der Kern in einem externen Magnetfeld versucht, sich darin auszurichten. Da er aufgrund seiner rotierenden Bewegung ein Drehmoment besitzt, resultiert eine kreiselnde Bewegung der Achse, welche als Präzession bezeichnet wird. Die Geschwindigkeit der Präzession ist proportional zur

#### 4. Experimenteller Teil

---

externen magnetischen Feldstärke und zur Kernmagnetstärke:

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (4.2)$$

Dabei bezeichnet  $\nu_0$  die Präzessionsgeschwindigkeit (Lamorfrequenz) in Hertz,  $\gamma$  die Stärke des Kernmagneten (gyromagnetisches Verhältnis) und  $B_0$  ist das externe magnetische Feld. Im Fall eines starken magnetischen Feldes, liegt diese Resonanzfrequenz im Bereich der Radiofrequenz. Wird ein radiofrequentes Signal auf die Probe gerichtet und variiert, kann eine Energieabsorption in diesem Bereich detektiert werden.<sup>[139]</sup>

Für das weitere Verständnis ist eine quantenmechanische Betrachtung notwendig, da das klassische Modell allein nicht ausreicht. Meistens werden Kerne mit dem Spin  $1/2$  betrachtet, bei welchen es zwei Quantenzustände gibt (Abbildung 4.9). Diese werden als „spin up“ und „spin down“ bezeichnet. In Abwesenheit eines Magnetfeldes sind diese Zustände energetisch äquivalent, so dass im thermischen Gleichgewicht jeweils die gleiche Anzahl an Zuständen eingenommen wird.

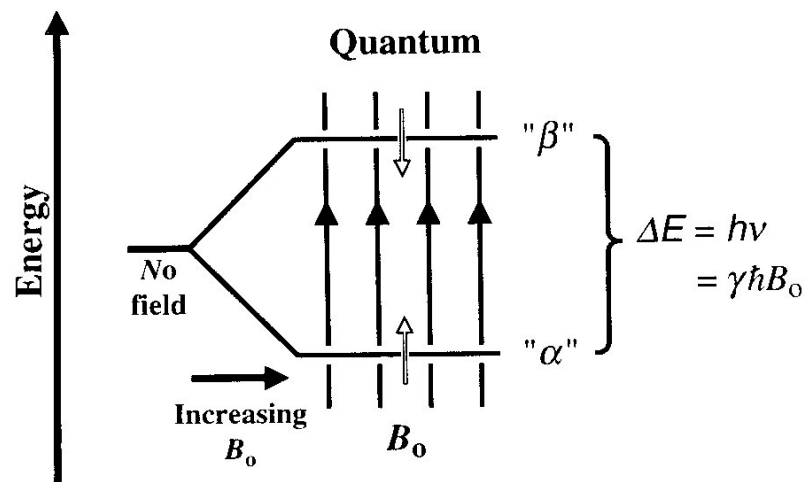


Abbildung 4.9: Zwei Quantenzustände des Kerns im externen Magnetfeld<sup>[139]</sup>

Durch Anlegen eines Magnetfeldes ist der Zustand, der im Feld „up“ steht, bevorzugt. Die Energiedifferenz zwischen den energetisch verschiede-



nen Quantenzuständen ist proportional zum angelegten elektrischen Feld. Ein Kern im niedrigeren Zustand kann elektromagnetische Energie absorbieren, um in den höheren Zustand zu gelangen. Die Photonenenergie muss der Energie ( $\Delta E$ ) zwischen den zwei Zuständen entsprechen. Diese Energie hat einen direkten Zusammenhang mit der spezifischen Frequenz von elektromagnetischer Strahlung:

$$\Delta E = h\nu_0 = \frac{h\gamma B_0}{2\pi} \quad (4.3)$$

wobei  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum ist. Die Resonanzfrequenz  $\nu_0$  entspricht der Präzessionsfrequenz (Larmorfrequenz) aus dem klassischen Modell.<sup>[139]</sup>

Die Resonanzfrequenz ist nicht nur für den jeweiligen Kern charakteristisch, sondern abhängig von dessen chemischer Umgebung, also dessen Position innerhalb eines Moleküls, denn die Bindungselektronen erzeugen ein eigenes schwaches magnetisches Feld, welches das externe Feld beeinflusst. Diese geringfügige Variation, welche im Bereich von Eins zu eine Millionen liegt, wird als chemische Verschiebung  $\delta$  bezeichnet und gibt Auskunft über molekulare Strukturen. Die chemische Verschiebung wird in ppm (parts per million) gemessen.<sup>[139,140]</sup>

Die Aufnahme der Spektren mittels Puls-Fourier-Transform-Technik (FT-NMR) ist eine Form der schnellen Spektrenaufnahme, bei der die einzelnen Frequenzen nicht nacheinander abgefahren werden müssen. Stattdessen werden mit einem starken Hochfrequenz-Impuls gleichzeitig alle Frequenzen angeregt. Die magnetischen Felder der einzelnen Kerne erzeugen ein messbares rotierendes magnetisches Feld, welches in einer Spule nahe der Probe elektrischen Strom induziert. Innerhalb von wenigen Sekunden kehrt das gestörte System in seinen Ausgangszustand zurück und die induzierte Magnetisierung (free induction decay, FID) nimmt exponentiell ab. Das so aufgezeichnete Signal wird als „Echo“ des Pulses bezeichnet. Durch die Fourier-Transformation wird die zeitabhängige Überlagerung der Schwingungen in ein frequenzabhängiges Spektrum überführt.<sup>[139,140]</sup>

Ein NMR-Spektrometer besteht aus einem supraleitendem Magneten, einer Sonde, einem Radiosender und -empfänger, und dem Computer. Die Son-

de ist eine Spule um die Probe, welche abwechselnd Radiofrequenzsignale sendet und empfängt. Nachdem zunächst ein starker, kurzer Puls von der Spule gesendet wurde, wird anschließend das schwache Signal (FID) empfangen, verstärkt und verarbeitet. Nach der Fourier-Transformation kann das Spektrum dargestellt werden.<sup>[139]</sup>

### 4.1.5 Ramanspektroskopie

Die Ramanspektroskopie ist eine Variante der Schwingungsspektroskopie. Es werden mithilfe von elektromagnetischer Strahlung Schwingungen im Wellenzahlenbereich von  $0\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  angeregt und die inelastische Streuung detektiert. Das Ramanspektrum zeigt für spezifische Moleküle meist scharfe Banden, wodurch eine Zuordnung gut möglich ist.<sup>[115,141]</sup>

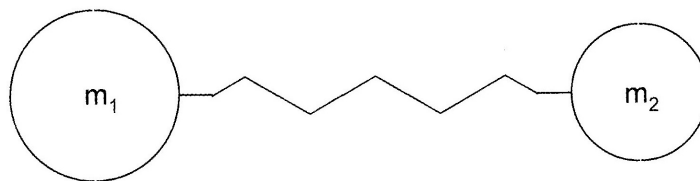


Abbildung 4.10: Masse-Feder-Modell zur Veranschaulichung von Molekülschwingungen<sup>[141]</sup>

Moleküle, welche aus Kugeln bestehen, die von masselosen Federn verbunden sind (Abbildung 4.10), stellen ein anschauliches Bild zur Betrachtung des Schwingungsgeschehens dar, welches hierzu auf das Prinzip eines harmonischen Oszillators vereinfacht ist. In einem zweiatomigen Modell haben die Atome (Kugeln) die Massen  $m_1$  und  $m_2$  und die Auslenkung der Feder  $x$  ist proportional zur Rückstellkraft  $F$ :

$$F = -kx \quad (4.4)$$

$k$  ist die Kraftkonstante der Feder, bzw. ein Maß für die Stärke der Bindung. Die Schwingungsfrequenz  $\nu_0$  ist definiert als

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (4.5)$$

mit

$$m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (4.6)$$

Man greift in der Schwingungsspektroskopie auf die Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  mit

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (4.7)$$

zurück, da diese proportional zur Energie verläuft.<sup>[141]</sup>

Die Annahme, es handle sich bei Molekülen um harmonische Oszillatoren, gibt nicht die tatsächlichen Umstände wieder, weshalb die Energielevel exakter durch die Beschreibung eines anharmonischen Oszillators angenähert werden.<sup>[141]</sup>

Um vom biatomaren auf ein polyatomares Molekül überzugehen, betrachtet man dies als Kopplung verschiedener anharmonischer Oszillatoren. Es ergeben sich aus  $N$  Atomkernen  $3N$  Freiheitsgrade für Bewegungen im Molekül. Abzüglich der reinen Translations- und Rotationsbewegungen bleiben  $(3N-6)$  Schwingungsfreiheitsgrade für ein nicht-lineares und  $(3N-5)$  Schwingungsfreiheitsgrade für ein lineares Molekül.<sup>[141]</sup>

Das Infrarotspektrum ergibt sich aus den absorbierten Lichtquanten, die zur Anregung eines Schwingungszustandes von  $\nu_0$  zu von  $\nu_n$  nötig sind. Dagegen basiert die Ramanspektroskopie auf der inelastischen Streuung durch Materie. Wird durch Lichtabsorption ein Schwingungszustand in ein hohes, virtuelles Level überführt, kann er bei seiner Rückkehr entweder in ursprünglichen oder einen höher oder niedriger liegenden Zustand übergehen (Abbildung 4.11). Das virtuelle Level ist kein energetischer Zustand im quantenmechanischen Sinne, sondern eine Verzerrung der Verteilung von Bindungselektronen. Wie hoch dieses Level liegt, hängt von der Energie des anregenden Lichtes ab. Im elastischen Fall, der Rayleigh-Streuung, kehrt er in denselben Zustand zurück. Im Falle der Ramanstreuung unterscheidet man zwischen Stokes-Streuung, bei der ein energetisch höheres Level als zuvor eingenom-

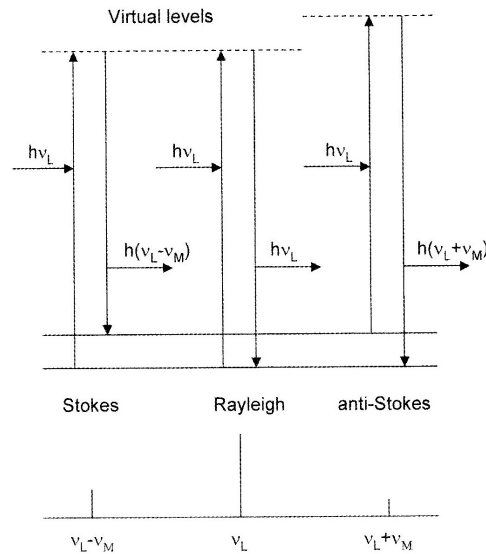


Abbildung 4.11: Stokes-, Antistokes- und Rayleigh-Streuung<sup>[141]</sup>

men wird und Anti-Stokes, bei der der Endzustand niedriger als zuvor ist. Dementsprechend ist die gestreute Strahlung um die den verschiedenen Zuständen entsprechende Energiedifferenz ärmer oder reicher. Da bei Raumtemperatur die meisten Schwingungslevel im Grundzustand sind, zeigen sich zumeist Stokes-Übergänge.<sup>[115,141,142]</sup>

Der Aufbau eines Ramanspektrometers besteht im einfachsten Fall aus einer Anregungslichtquelle, einem Probenraum und dem Detektorsystem. Ein spezieller Aufbau in Kombination mit einem Mikroskop wird hier kurz skizziert: Wie in Abbildung 4.12 wird der anregende Laserstrahl in ein Mikroskop eingekoppelt, welches die exakte Positionierung der zu untersuchenden Probenstelle ermöglicht. Das austretende, gestreute Licht wird durch ein Beugungsgitter auf einen CCD-Detektor geleitet. Die Trennung von anregendem Lichtleiter und Detektorlichtleiter kann über eine spezielle Anordnung von Lichtleitfasern erreicht werden (Abbildung 4.13).<sup>[142]</sup>

Im Ramanspektrum wird der Wellenzahlshift von der anregenden Wellenlänge gegen die Intensität aufgetragen. Die Wellenzahl ist die reziproke Wellenlänge mit der Einheit  $\text{cm}^{-1}$ , also die Zahl der Wellen pro Zentimeter. Der Shift wird mathematisch als Differenz der anregenden Wellenzahl von

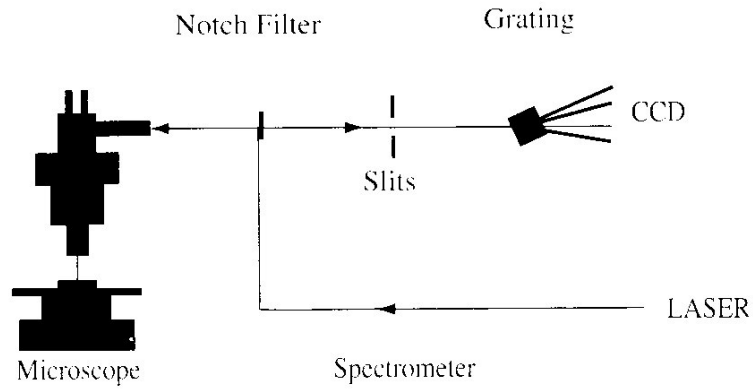


Abbildung 4.12: Aufbau eines Ramanspektrometers mit Mikroskop<sup>[142]</sup>

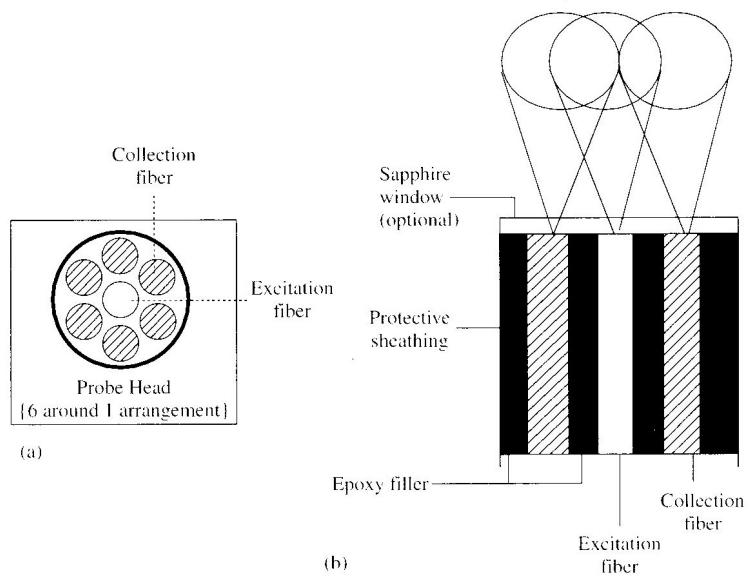


Abbildung 4.13: Anordnung der Lichtleitfasern zur Einkopplung und Detektion des Lichtes<sup>[142]</sup>

der emittierten Wellenzahl gebildet.<sup>[115]</sup>

### 4.1.6 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die thermogravimetrische Analyse ist eine Methode zur Untersuchung der Probenmasse in Abhängigkeit von der Temperatur. Dabei kann man zwischen drei verschiedenen Temperaturprogrammen unterscheiden: a) Die im Folgenden näher betrachtete dynamische Thermogravimetrie, bei welcher die Probe einer beispielsweise linear aufgeheizten Umgebung ausgesetzt wird, b) die isothermale Thermogravimetrie, bei der das zeitabhängige Verhalten der Probenmasse bei einer bestimmten Temperatur untersucht wird und c) die quasi-isothermale Thermogravimetrie, bei der die Probe im Verlauf einer seriellen Temperaturerhöhung jeweils bis zur Massenkonstanz geheizt wird.

Man erhält aus der resultierenden Kurve, in welcher der Masseverlust gegen die Temperatur aufgetragen wird, Informationen über die thermische Stabilität und Zusammensetzung der eingesetzten Probe und eventueller Zwischenprodukte, sowie die Zusammensetzung des eventuell vorhandenen Rückstandes. Voraussetzung ist, dass die Probe flüchtige Abspaltprodukte bildet.<sup>[143]</sup>

Abbildung 4.14 zeigt eine einstufige Masseverlustkurve, bei welcher die charakteristischen Temperaturen  $T_i$  und  $T_f$  markiert sind, welche den Beginn und das Ende des (detektierbaren) Masseverlustes zeigen. Diese sind jedoch nicht absolut für die jeweilige Verbindung, da sie beispielsweise stark abhängig vom Geräteaufbau, der Probenmasse oder der Heizrate sind. Allerdings erlaubt die Massendifferenz Rückschlüsse auf die molare Masse der (gasförmig) entwichenen Verbindung, welche in der Reaktionsgleichung in Abbildung 4.14 als Reaktionsprodukt „C“ auftaucht und den Temperaturbereich, in dem diese Reaktion stattfindet.<sup>[143]</sup>

Um sich ein umfassenderes Bild der Probe machen zu können, bietet es sich an, die TGA mit einer weiteren thermischen Analysenmethode, wie beispielsweise der Differenz Thermoanalyse (DTA) zu kombinieren.<sup>[143]</sup>

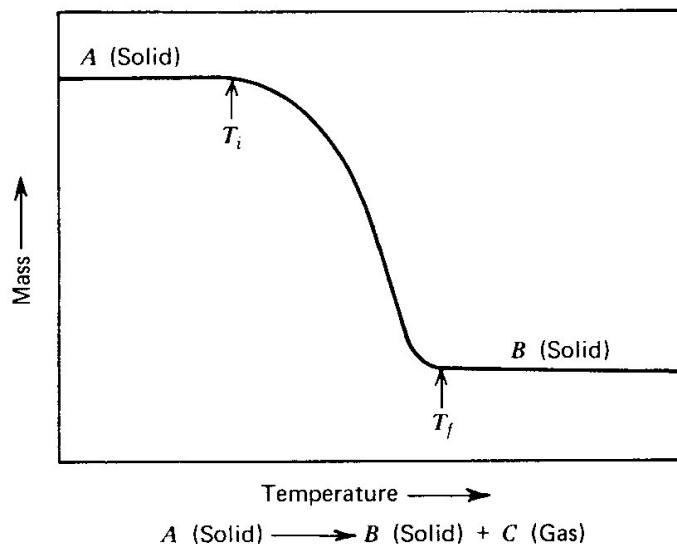


Abbildung 4.14: Einstufige TGA-Kurve mit zugehöriger Reaktionsgleichung<sup>[143]</sup>

#### 4.1.7 Differenz Thermoanalyse (DTA)

Die Differenz Thermoanalyse ist ein vergleichendes Verfahren, bei dem das thermische Verhalten der zu untersuchenden Probe, sowie einer Referenz (thermisch inertes Material) in Abhängigkeit von der dem System zugeführten Temperatur aufgezeichnet wird. Unterschiede zwischen Proben- und Referenztemperatur ergeben sich aus endothermen und exothermen Umwandlungen und Reaktionen. Dazu gehören beispielsweise Phasenübergänge, Schmelzpunkte, Siedepunkte oder Zersetzungsreaktionen.

Abbildung 4.15 zeigt die schematische Anordnung: Probe und Referenz befinden sich in einem beheizten Ofen. Der jeweilige Temperaturanstieg wird aufgezeichnet. Dargestellt wird die Differenz dieser Temperaturverläufe gegen die Ofentemperatur, woraus sich endotherme (Kurve weicht nach unten von der Basislinie ab) und exotherme Vorgänge (Kurve weicht nach oben ab) ablesen lassen.

Einem ähnlichen Prinzip folgt die DSC (dynamische Differenzkalorimetrie), bei welcher ebenfalls Probe und Referenz in Abhängigkeit von dem Tempera-

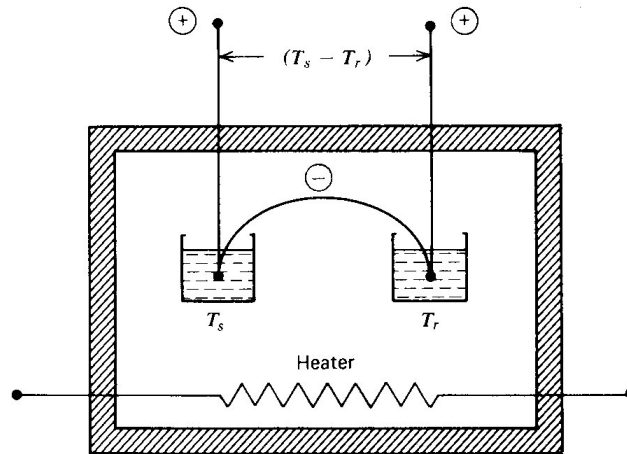


Abbildung 4.15: Prinzip der DTA <sup>[143]</sup>

turverlauf verglichen werden. Jedoch wird hier nicht die Ofentemperatur linear erhöht und der unterschiedliche Temperaturverlauf aufgezeichnet, sondern umgekehrt die Temperaturen von Probe und Referenz gleichartig gesteigert und die Differenz der nötigen Energiezufuhr detektiert.

## 4.2 Analytik

### REM

REM-Aufnahmen wurden mit einem JSM-6510, Spezifikation Wolfram-Filament (Fa. Jeol) mit der EDX-Einheit Bruker Quantax 400 (Fa. Bruker) aufgenommen.

Quantifizierung: Da bei leichten Elementen eine Quantifizierung mittels EDX nur mithilfe von Kalibrierungen mit Referenzmaterialien exakt bestimmt werden kann, für diese Arbeit aber keine Materialfilme mit bekanntem TiC-Verhältnis oder Sauerstoffgehalt zur Verfügung standen, wird die Quantifizierung in Bezug auf den Kohlenstoff und Sauerstoff unter Vorbehalt betrachtet. Als Referenz diente ein TiC-Pulver, welches aufgrund der hohen Rauigkeit stark variiierende Ergebnisse lieferte. Diese lagen um 1:1 für Ti:C.



### **Schichtdickenbestimmung**

Die Bestimmung der Schichtdicken wurde durchgeführt, indem der Querschnitt einer mittigen Bruchkante des Substrates mittels REM betrachtet und ausgemessen wurde.

### **XRD**

Die Messungen wurden mit einem Pulverdiffraktometer Panalytical Empyrean durchgeführt und erfolgten im streifenden Einfall.

### **TGA**

Die TGA-Messungen wurden an einem Mettler Toledo TGA/DSC 1 STAR<sup>e</sup> System durchgeführt.

### **NMR**

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Avance 300 (300 MHz) bzw. Bruker DMX 300 (300 MHz) aufgenommen.

## **4.3 Arbeitstechniken**

Die gegenüber Oxidation und Hydrolyse empfindlichen Verbindungen erforderten das Arbeiten mit Standard-Schlenktechnik in einer Argon-Atmosphäre unter Wasser- und Sauerstoffausschluss. Das verwendete Argon (Fa. Air Liquide, Reinheitsgrad 5.0) wurde in einem mehrstufigen Prozess aufgereinigt. Dazu wurde es zunächst durch Überleiten über Molekularsieb 4 Å und Sica-pent (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> mit Feuchtigkeitsindikator) getrocknet. Um letzte Spuren von Wasser und Sauerstoff zu entfernen, wurde das vorgereinigte Argon anschließend über BTS-Katalysator (BASF) geleitet.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über KOH vorgetrocknet, anschließend zwei Tage über Na/K-Legierung refluxiert, abdestilliert und vor Gebrauch entgast. Mittels Umdrücktechnik wurden die Lösungsmittel in die Reaktionsgefäße überführt. Die Glasgeräte wurden bei 140 °C im Vakuum

( $10^{-3}$  mbar) ausgeheizt. Nach dem Abkühlen wurde mit Argon belüftet. Während Flüssigkeiten mithilfe von Einwegspritzen oder mittels Umdrücktechnik in die Apparaturen überführt wurden, sind Feststoffe in einer Glovebox (Fa. MBraun, München) portioniert worden.

Auch bei den CVD-Studien wurde auf Ausschluss von Sauerstoff und Wasser geachtet. Die Experimente wurden im Vakuum durchgeführt. Wenn Argon als Trägergas verwendet wurde, ist dies im oben beschriebenen Verfahren getrocknet worden. Der als Reaktivgas eingesetzte Wasserstoff (Fa. Air Liquide, technisch) wurde direkt ohne weitere Aufreinigung verwendet.

### 4.4 Verwendete Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden käuflich erworben:

Kaliumhydrid (25-35 Gew.% Dispersion in Mineralöl)	KH	(Fa. Acros)
Lithiumpulver (40 Gew.% Dispersion in Mineralöl)	Li	(Fa. Sigma-Aldrich)
Magnesiumspäne	Mg	(Fa. Fisher Scientific)
Methylithium (1,6 M Lösung in Et <sub>2</sub> O)	MeLi	(Fa. Acros)
Neopentylchlorid	NpCl	(Fa. ABCR)
Titantetrachlorid	TiCl <sub>4</sub>	(Fa. Acros)
Trimethylsilylchlorid	Me <sub>3</sub> SiCl	(Fa. Merck)
Trimethylsilylmethylchlorid	Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> Cl	(Fa. Acros)

### 4.5 Präparative Arbeiten

Kaliumhydrid und Lithiumpulver wurden vom Mineralöl abfiltriert und mit Hexan gewaschen. Titantetrachlorid sowie Trimethylsilylchlorid wurden unmittelbar vor Gebrauch destilliert.

### 4.5.1 NpLi

Modifiziert nach Schrock *et al.*<sup>[144]</sup>

2,65 g (381,84 mmol) Lithiumpulver werden in 200 ml Hexan suspendiert, 14 ml NpCl (113,74 mmol) zugespritzt und die Mischung für 2,5 h auf 70 °C erhitzt. Anschließend wird heiß filtriert und die erhaltene Lösung über Nacht bei -30 °C gelagert. Der Überstand wird abdekantiert und die verbleibenden farblosen Kristalle werden im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 7 g (78,8 %).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta(\text{ppm}) = -0.70$  (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.12 (s, 9 H, CMe<sub>3</sub>).

### 4.5.2 Np<sub>4</sub>Ti

Modifiziert nach Davidson *et al.*<sup>[43]</sup>

2,87 g (36,76 mmol) NpLi werden in 100 ml Hexan vorgelegt und auf -80 °C gekühlt. 1 ml (9,07 mmol) TiCl<sub>4</sub> in 5 ml Hexan werden langsam zuge tropft, anschließend lässt man die Reaktionsmischung unter Lichtausschluss auftauen und ca. 3,5 h rühren. Nun wird filtriert und das erhaltene gelbe Filtrat in Vakuum getrocknet. Durch anschließendes Sublimieren bei 50 °C und 10<sup>-3</sup> mbar erhält man 0,7 g (32%) gelben Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta(\text{ppm}) = 1.18$  (s, 9 H, CMe<sub>3</sub>), 2.23 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>).

### 4.5.3 (Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Ti

Modifiziert nach Collier *et al.*<sup>[111]</sup>

4,8 g (197,45 mmol) Magnesiumspäne werden mit Diethylether überschichtet und 35 ml (250,79 mmol) ClCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> in 500 ml Et<sub>2</sub>O werden zugetropft, so dass es stetig siedet. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt und am nächsten Tag werden zur grauen Lösung 5,2 ml (47,15 mmol) TiCl<sub>4</sub> in 50 ml Hexan bei -20 °C zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird zunächst 1 h gerührt, anschließend bei 30 °C eine weitere Stunde. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird filtriert und das Filtrat bei

-80 °C einige Tage gelagert. Das Lösungsmittel wird in der Kälte von den ausgefallenen Kristallen abdekantiert. Die Kristalle werden im Vakuum getrocknet. Man erhält 6 g (30 %) einer bei Raumtemperatur leicht bräunlichen Flüssigkeit.

Durch Umkondensieren bei  $10^{-6}$  mbar aus 35 °C in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage erhält man eine bei Raumtemperatur leuchtend gelbe Flüssigkeit, welche dieselben NMR-Daten aufweist wie das Rohprodukt.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta(\text{ppm}) = 0.20$  (s, 9 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 2.28 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{16}\text{H}_{44}\text{Si}_4\text{Ti}$  (396,76 g/mol): gefunden (berechnet): C 43,1 (48,4), H 9,93 (11,2).

### 4.5.4 $\text{Cp}^*\text{H}$

Synthese nach Jutzi<sup>[145]</sup>

### 4.5.5 $\text{Cp}^*\text{SiMe}_3$

6,5 g (162,05 mmol) KH werden in 100 ml THF vorgelegt, auf 40 °C erwärmt und anschließend 20 g  $\text{Cp}^*\text{H}$  (146,80 mmol) zugetropft. Über Nacht wird bei 40 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 18 g (165,68 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  in 60 ml THF zugetropft, die Mischung auf 50 °C erwärmt und über Nacht gerührt. Nach erneutem Abkühlen wird filtriert und der Rückstand mit THF gewaschen. Bei 20 mbar wird das THF im Vakuum entfernt und anschließend das Rohprodukt destilliert. Das Produkt siedet bei 15 mbar ab 75 °C Kopftemperatur. Man erhält ca. 20 g (65,4 %) einer gelblichen Flüssigkeit.

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta(\text{ppm}) = -0.09$  (s, 9 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.81 (s, 15 H,  $\text{Cp}^*$ ).

### 4.5.6 $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$

Modifizierte Synthese nach Llinás *et al.*<sup>[146]</sup>

18 g Cp\*SiMe<sub>3</sub> (86,36 mmol) werden in 80 ml Toluol bei 0 °C zu 10,6 ml (96,1 mmol) TiCl<sub>4</sub> in 200 ml Toluol getropft, über Nacht gerührt und anschließend im Vakuum getrocknet. Zur Aufreinigung wird der rote Feststoff mit ca. 100 ml Pentan gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 16 g (64%).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta(\text{ppm}) = 1.90$  (s, 15 H, Cp\*).

### 4.5.7 Cp\*TiMe<sub>3</sub>

Modifiziert nach *Mena et. al*<sup>[147]</sup>

67,6 ml (108,16 mmol) einer etherischen MeLi-Lösung (1,6 M) werden bei 0 °C zusammen mit 20 ml Hexan langsam zu einer Suspension von 10,4 g (35,92 mmol) Cp\*TiCl<sub>3</sub> in 100 ml Hexan zugetropft. Anschließend wird für 2 h bei 0 °C gerührt. Nach schnellem Auftauen wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Durch Sublimieren über Nacht bei 50 °C und 10<sup>-3</sup> mbar erhält man 5,2 g (63,4 %) gelben Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta(\text{ppm}) = 1.02$  (s, 9 H, TiMe<sub>3</sub>), 1.74 (s, 15 H, Cp\*).

## 4.6 MOCVD-Studien

Da die Durchführungen der Abscheidungen für einen Reaktor immer ähnlich verlaufen, wird die Vorgehensweise jeweils einmal allgemein beschrieben und etwaige Abweichungen in den einzelnen Experimenten an entsprechender Stelle erwähnt. Es wurden Silizium-Substrate beschichtet, welche zuvor mit verdünnter Flussäure geätzt, mit bidestilliertem Wasser gewaschen und mit Ethanol gereinigt wurden, um die oberste SiO<sub>2</sub>-Schicht zu entfernen.<sup>[148–150]</sup>

### 4.6.1 Vorversuche im Glasreaktor

Der Heizer wird mit einem Substrat bestückt. Dazu wird dieses mit Molybdänklammern zentriert auf dem Heizkörper befestigt. Anschließend wird der Reaktor in die Glovebox eingeschleust. Dort wird das Precursorreservoir befüllt. Der schutzgasgefüllte und mit einem Ventil verschlossene Reaktor wird

#### 4. Experimenteller Teil

---

ausgeschleust und an der Anlage befestigt. Diese wird bis an das noch geschlossene Ventil zum Reaktor evakuiert. Nachdem der Precursor in einem Isopropanol-Trockeneisbad eingefroren wurde, kann auch der Reaktorraum durch Öffnen des Ventils evakuiert werden. Die Kühlfalle wird mit flüssigem Stickstoff eingekühlt. Der Substratheizer wird auf die Abscheidetemperatur eingestellt. Das Tauschen des Kühlbades gegen ein auf die gewünschte Verdampfertemperatur gebrachtes Ölbad leitet den Beginn der Abscheidung ein. Das Ende wird wiederum durch Einkühlen der Precursorreste erreicht. Auf Ausheizen vor der Abscheidung und Nachtempnern im Anschluss an die Abscheidung wird verzichtet, da diese Vorversuche lediglich als Orientierung für geeignete Abscheidebedingungen genutzt werden sollen. Nach dem Abkühlen des Heizers auf Raumtemperatur wird die Anlage belüftet und das Substrat für die Analytik mittels REM und EDX ausgebaut.

##### Vorversuche mit $\text{Np}_4\text{Ti}$

Die Bedingungen für die Abscheidungen sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Substrattemperaturen von 150 °C bis 200 °C ergeben keine (nachweisbaren) Beschichtungen. Darüber werden titanhaltige Schichten beobachtet, die jedoch teilweise so dünn sind, dass eine reproduzierbare Quantifizierung nicht stattfinden kann. Ab einer Substrattemperatur von 400 °C beträgt die Dicke des Materialfilmes mehr als 1  $\mu\text{m}$  und kann damit vergleichbare EDX-Ergebnisse liefern. Die Ergebnisse für die EDX-Analyse der Oberfläche und die Schichtdickenbestimmung aus dem Querschnitt sind Tabelle 4.2 zu entnehmen.

Tabelle 4.1: Abscheidebedingungen für Vorversuche mit  $\text{Np}_4\text{Ti}$

konstant gehaltene Abscheidebedingungen		varierte Bedingung: Substratheizertemperatur
Reaktordruck	$10^{-5}$ mbar	150 °C
		200 °C
		250 °C
Verdampfertemperatur	50 °C	300 °C
		350 °C
Abscheidezeit	1 h	400 °C
		450 °C

Tabelle 4.2: Ergebnisse von Vorversuchen mit  $\text{Np}_4\text{Ti}$ 

<b>T</b> [°C]	<b>EDX-Ergebnisse</b> [At%]				<b>Dicke</b> [ $\mu\text{m}$ ]
	Ti	C	O	Si	
400	22,07	58,71	18,11	1,11	1,1
450	23,06	57,90	17,53	1,51	1,9

### Vorversuche mit $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$

Man erhält ab 500 °C (nachweisbare) Beschichtungen, ab 600 °C haben sie eine ausreichende Dicke, um mittels EDX charakterisiert werden zu können. Weitere Abscheidebedingungen für die Versuche werden in Tabelle 4.3 aufgeführt. Ergebnisse für Elementzusammensetzung und Schichtdicke sind Tabelle 4.4 zu entnehmen.

Tabelle 4.3: Abscheidebedingungen für Vorversuche mit  $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$ 

<b>konstant gehaltene Abscheidebedingungen</b>		<b>variierte Bedingung: Substratheizertemperatur</b>
Reaktordruck $10^{-5}$ mbar Verdampfertemperatur 50 °C Abscheidezeit 1 h		400 °C
		500 °C
		600 °C
		700 °C

Tabelle 4.4: Ergebnisse von Vorversuchen mit  $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$ 

<b>T</b> [°C]	<b>EDX-Ergebnisse</b> [At%]				<b>Dicke</b> [ $\mu\text{m}$ ]
	Ti	C	O	Si	
600	9,74	82,40	7,38	0,48	1,3
700	12,00	86,09	1,79	0,11	3,0

### 4.6.2 Cold-Wall Reaktor mit Metallkörper

Nach dem Bestücken des Heizers mit einem Substrat, wird der Metallreaktor über Nacht mit einem Blindflansch anstelle des Precursorreservoirs evakuiert. Dann wird das Precursorreservoir in der Glovebox befüllt und an den dafür zu belüftenden Reaktor angeschlossen. Nach dem erneuten Evakuieren wird die Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff eingekühlt. Bei Nutzung eines Reaktiv-

#### 4. Experimenteller Teil

---

oder Trägergasstroms wird dieses ab diesem Zeitpunkt zugeführt. Der Substratheizer wird auf die Abscheidetemperatur aufgeheizt und für eine Stunde im Vakuum bei dieser Temperatur belassen. Mithilfe eines Heizbandes wird das Precursorventil sowie der Zuleitungsweg temperiert. Für den Beginn der Abscheidung wird der mittels Ölbad geheizte Precursor durch Öffnen des Ventils in den Reaktorraum entlassen. Nach Ablauf der Abscheidezeit wird dieses Ventil geschlossen und das beschichtete Substrat für eine weitere Stunde nachgetempert. Nach dem Abkühlen des Heizers auf Raumtemperatur wird die Anlage belüftet und das Substrat für die Analytik mittels REM, EDX, XRD und Ramanspektroskopie ausgebaut.

##### **Abscheidungen im Cold-Wall Reaktor bis 700 °C mit $\text{Np}_4\text{Ti}$**

Die Bedingungen für die Abscheidungen mit diesem Precursor sind in Tabelle 4.5 aufgelistet. Die Ergebnisse für die EDX-Analyse und die Schichtdickenbestimmung sind Tabelle 4.6 zu entnehmen.

Die Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie im streifenden Einfall sind als Bilder in Abbildung 4.16 eingefügt. Ein Ramanspektrum des Materialsfilmes aus der Abscheidung bei 700 °C wird in Abbildung 4.17 gezeigt.

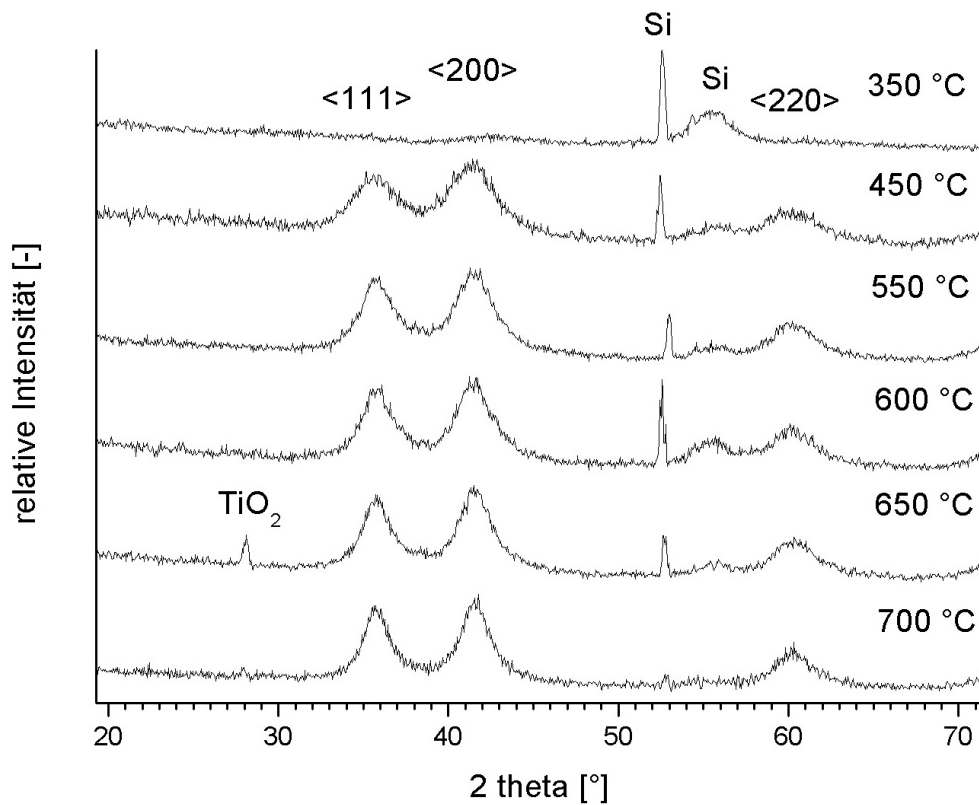
Tabelle 4.5: Abscheidebedingungen im Cold-Wall Reaktor bis 700 °C mit  $\text{Np}_4\text{Ti}$

<b>konstant gehaltene Abscheidebedingungen</b>		<b>varierte Bedingung: Substratheizertemperatur</b>
Reaktordruck $10^{-5}$ mbar Verdampfertemperatur              45 °C Abscheidezeit                              1 h		350 °C
		450 °C
		550 °C
		600 °C
		650 °C
		700 °C



Tabelle 4.6: Ergebnisse im Cold-Wall Reaktor bis 700 °C mit  $\text{Np}_4\text{Ti}$ 

<b>T</b> [°C]	<b>EDX-Ergebnisse [At%]</b>				<b>Dicke</b> [ $\mu\text{m}$ ]
	Ti	C	O	Si	
350	11,38	38,37	24,56	25,70	0,4
450	23,10	57,86	17,93	1,11	1,9
550	27,44	62,38	9,06	1,12	3,3
600	30,67	58,07	9,67	1,59	3,4
650	30,07	53,22	12,32	4,39	3,7
700	31,60	52,65	11,27	4,48	4,0

Abbildung 4.16: XRD-Beugungsintensitäten der  $\text{Np}_4\text{Ti}$ -Abscheidungen im CW-Reaktor, die Lage der TiC-Reflexe  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 200 \rangle$  und  $\langle 220 \rangle$  ist markiert

#### 4. Experimenteller Teil

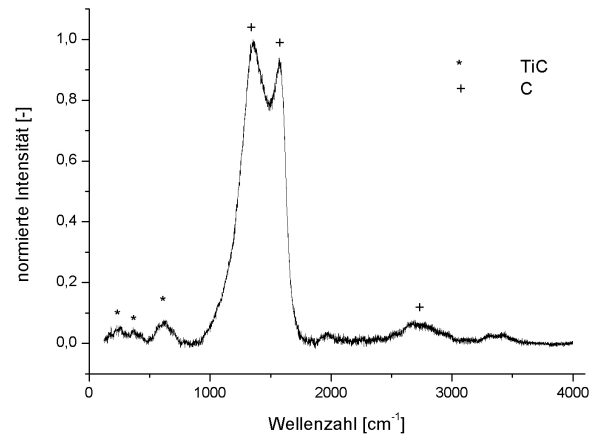


Abbildung 4.17: Ramanspektrum der Abscheidung mit  $\text{Np}_4\text{Ti}$  bei 700 °C

#### Abscheidungen im Cold-Wall Reaktor bis 700 °C mit $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$

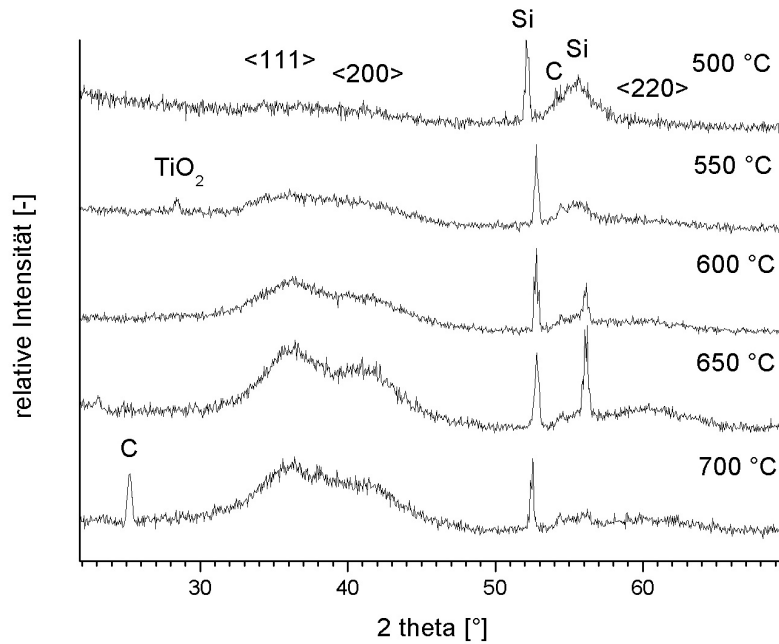
Die Abscheidebedingungen für den  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$ -Precursor sind in Tabelle 4.7, die Ergebnisse für die EDX-Analyse und die Schichtdickenbestimmung sind in Tabelle 4.8 aufgelistet. Die Beugungsbilder sind in Abbildung 4.18 und das Ramanspektrum in Abbildung 4.19 zu sehen.

Tabelle 4.7: Abscheidebedingungen im Cold-Wall Reaktor bis 700 °C mit  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$

konstant gehaltene Abscheidebedingungen		variierte Bedingungen: Substratheizer- temperatur      Substrat	
Reaktordruck	$10^{-5}$ mbar	450 °C	Si
Verdampfertemperatur	35 °C	500 °C	Si
Abscheidezeit	4 h	550 °C	Si
		550 °C	Stahlblech
		600 °C	Si
		650 °C	Si
		700 °C	Si

Tabelle 4.8: Ergebnisse im Cold-Wall Reaktor bis 700 °C mit  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$ 

<b>T</b> [°C]	<b>EDX-Ergebnisse [At%]</b>							<b>Dicke</b> [μm]
	Ti	C	O	Si	Fe	Cr	Ni	
450 (Si)	1,17	23,75	2,92	72,16	-	-	-	-
500 (Si)	8,56	53,67	12,79	24,97	-	-	-	0,5
550 (Si)	12,34	56,64	11,61	19,40	-	-	-	1,0
550 (Blech)	11,95	55,65	17,52	13,84	0,57	0,33	0,13	-
600 (Si)	12,24	60,65	6,73	20,38	-	-	-	3,3
650 (Si)	12,84	62,66	2,06	22,44	-	-	-	3,5
700 (Si)	12,33	62,99	2,53	22,15	-	-	-	4,0

Abbildung 4.18: XRD-Beugungsintensitäten der  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$ -Abscheidungen im CW-Reaktor, die Lage der TiC- bzw. SiC-Reflexe <111>, <200> und <220> ist markiert

#### 4. Experimenteller Teil

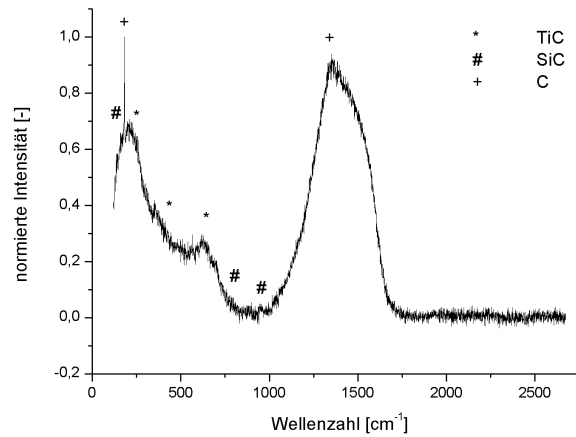


Abbildung 4.19: Ramanspektrum der Abscheidung mit  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$  bei 700 °C

#### Abscheidungen im Cold-Wall Reaktor bis 700 °C mit $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$

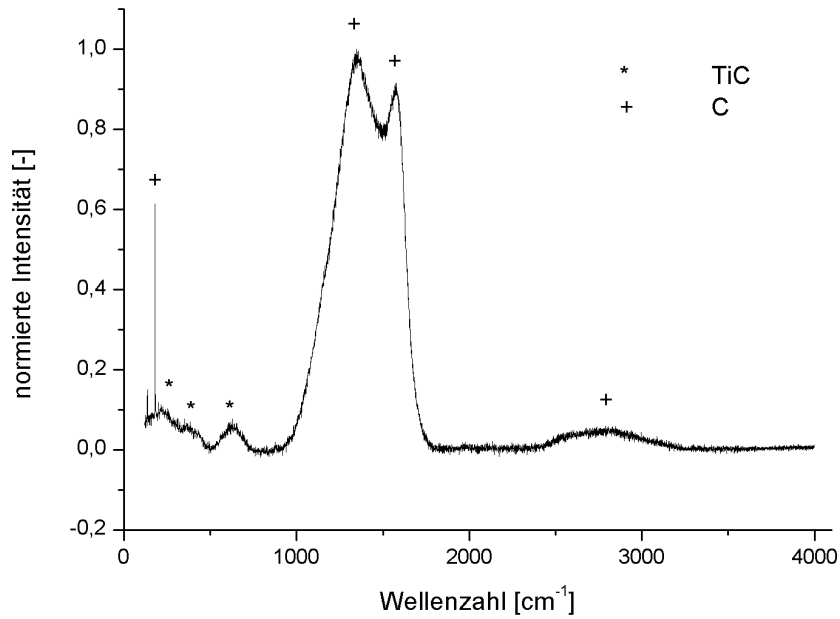
Die Tabellen 4.9 und 4.10 geben Abscheidebedingungen und Ergebnisse der Versuche mit  $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$  wieder. Die XRD-Bilder und ein Ramanspektrum für die Abscheidung bei 700 °C ohne Wasserstoffzufuhr sind in den Abbildungen 4.21 und 4.20 zu sehen.

Tabelle 4.9: Abscheidebedingungen im Cold-Wall Reaktor bis 700 °C mit  $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$

konstant gehaltene Abscheidebedingungen		variierte Bedingungen: Substratheizer- temperatur      Reaktivgas	
Reaktordruck	$10^{-5}$ mbar	600 °C	-
		600 °C	5 sccm $\text{H}_2$
		650 °C	-
Verdampfertemperatur	45 °C	650 °C	5 sccm $\text{H}_2$
		700 °C	-
		700 °C	5 sccm $\text{H}_2$
Abscheidezeit	1 h	700 °C	7,5 sccm $\text{H}_2$

Tabelle 4.10: Ergebnisse im Cold-Wall Reaktor bis 700 °C mit Cp\*TiMe<sub>3</sub>

<b>T</b> [°C]	<b>EDX-Ergebnisse</b> [At%]				<b>Dicke</b> [μm]
	Ti	C	O	Si	
600	10,56	86,55	2,37	0,52	1,2
650	11,20	81,32	7,35	0,12	2,7
700	12,11	85,87	1,89	0,13	2,9
600 (5 sccm H <sub>2</sub> )	11,62	86,20	1,92	0,26	1,1
650 (5 sccm H <sub>2</sub> )	11,60	85,27	2,98	0,15	1,6
700 (5 sccm H <sub>2</sub> )	13,46	85,41	1,04	0,09	2,0
700 (7,5 sccm H <sub>2</sub> )	11,47	85,65	2,77	0,11	2,0

Abbildung 4.20: Ramanspektrum der Abscheidung mit Cp\*TiMe<sub>3</sub> bei 700 °C

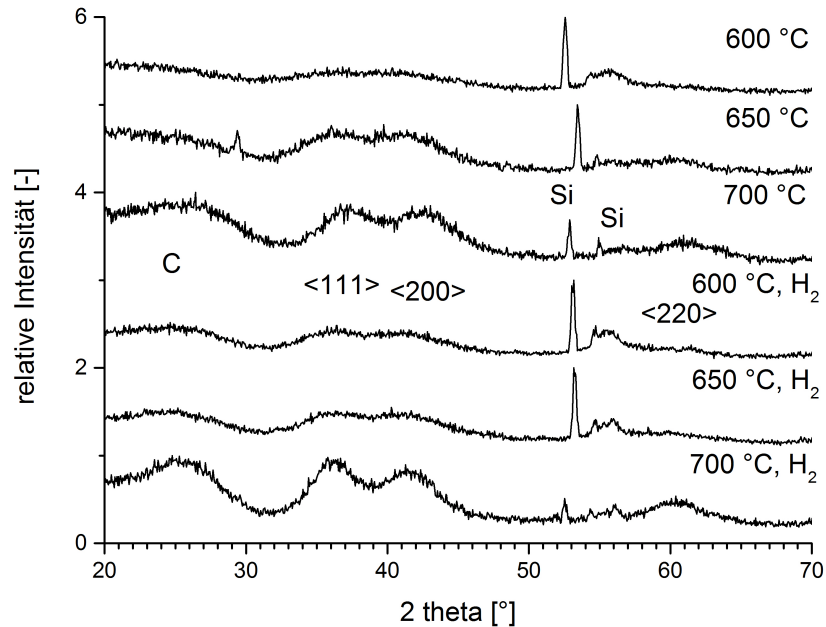


Abbildung 4.21: XRD-Beugungsintensitäten der Cp\*TiMe<sub>3</sub>-Abscheidungen im CW-Reaktor mit und ohne Reaktivgas, die Lage der TiC-Reflexe <111>, <200> und <220> ist markiert

### 4.6.3 Induktionsanlage

Der Graphitsuszeptor, der gleichzeitig als Substrathalter und Heizer dient, wird mithilfe von Molybdänklammern mit einem Substrat bestückt. Nach dem Evakuieren über Nacht mit einem Blindflansch anstelle des Precursorreservoirs wird das befüllte Reservoir nach kurzem Belüften angeschlossen. Nach erneutem Evakuieren wird die Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff eingekühlt und der Suszeptor durch langsames Erhöhen des Leistungseintrages erhitzt. Bei Nutzung eines Reaktiv- oder Trägergasstroms wird dieses ab diesem Zeitpunkt zugeführt. Suszeptor und Substrat werden über eine halbe Stunde ausgeheizt. Mithilfe eines Heizbandes wird das Precursorventil sowie der Zuleitungsweg temperiert. Zum Einleiten der Abscheidung wird der mittels Ölbad geheizte Precursor durch Öffnen des Ventils in den Reaktorraum entlassen. Nach Ablauf der Abscheidezeit wird das Ventil geschlossen und

das beschichtete Substrat für eine weitere Stunde nachgetempert.

### Abscheidungen im Induktionsreaktor bis 1000 °C mit $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$

Die Abscheidebedingungen sind in Tabelle 4.11 aufgelistet und die Ergebnisse für die EDX-Analyse der Oberfläche und die Schichtdickenbestimmung aus dem Querschnitt sind Tabelle 4.12 zu entnehmen. Die Beugungsintensitäten (Abbildung 4.22) und ein Ramanspektrum vom Materialfilm, der bei 1000 °C erhalten wurde (Abbildung 4.23), sind als Bilder eingefügt.

Tabelle 4.11: Abscheidebedingungen im Induktionsreaktor bis 1000 °C mit  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$

konstant gehaltene Abscheidebedingungen		variierte Bedingungen: Substratheizer- Abscheide- temperatur zeit	
Reaktordruck $10^{-3}$ mbar Verdampfertemperatur              35 °C		600 °C	8 h
		700 °C	7,5 h
		800 °C	4 h
		900 °C	4 h
		1000 °C	3 h

Tabelle 4.12: Ergebnisse im Induktionsreaktor bis 1000 °C mit  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$

T [°C]	EDX-Ergebnisse [At%]				Dicke	
	Ti	C	O	Si	[ $\mu\text{m}$ ]	[ $\mu\text{m}/\text{h}$ ]
600	7,64	55,46	12,22	24,67	0,5	0,06
700	9,14	56,72	14,77	19,36	1,0	0,13
800	9,69	62,80	4,85	22,66	1,1	0,28
900	10,24	63,62	3,42	22,73	1,3	0,33
1000	13,62	64,04	1,41	20,93	1,0	0,33

### Abscheidungen im Induktionsreaktor bis 1000 °C mit $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$

Tabelle 4.13 zeigt die Abscheidebedingungen für diesen Precursor. In Tabellen 4.14 und 4.15 sind die Ergebnisse für die EDX-Analyse der Oberfläche

#### 4. Experimenteller Teil

---

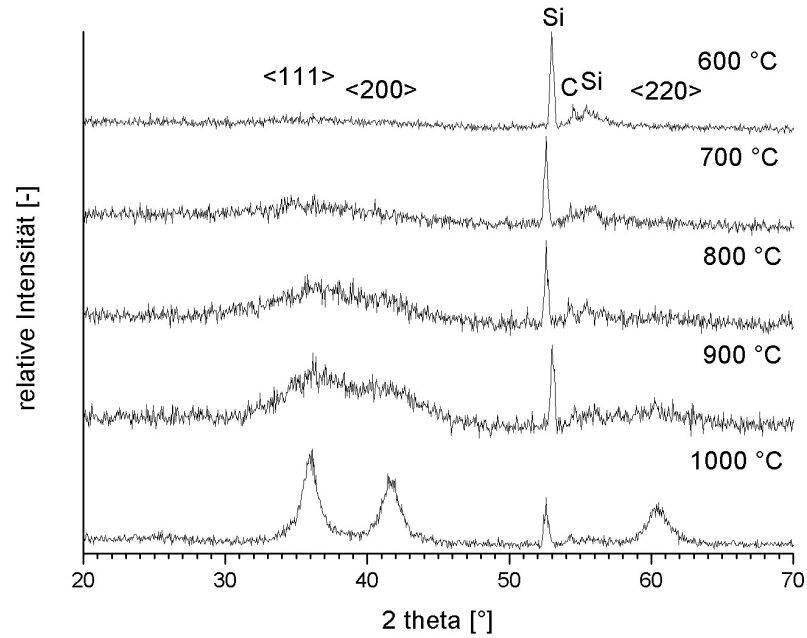


Abbildung 4.22: XRD-Beugungsintensitäten der  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$ -Abscheidungen im Induktionsreaktor, die Lage der TiC-Reflexe <111>, <200> und <220> ist markiert

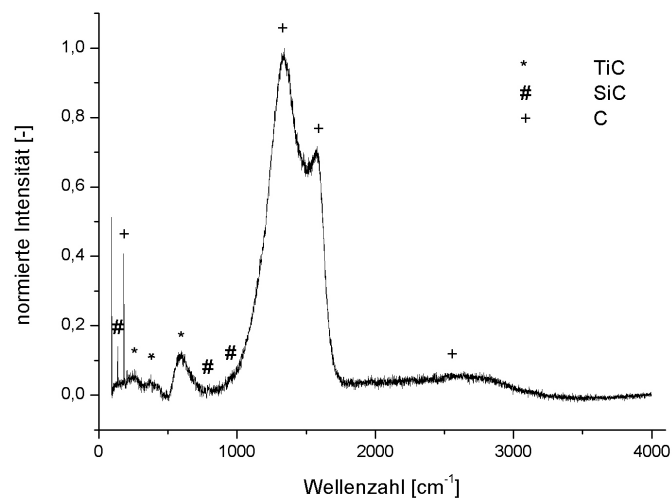


Abbildung 4.23: Ramanspektrum der Abscheidung mit  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$  bei 1000 °C



und die Schichtdickenbestimmung aus dem Querschnitt zu sehen. Die Ergebnisse der XRD-Spektroskopie im streifenden Einfall sind als Bilder eingefügt (Abbildung 4.25 und 4.26), ebenso ein Ramanspektrum für die Abscheidung bei 1000 °C ohne Wasserstoffzufuhr (Abbildung 4.24).

Tabelle 4.13: Abscheidebedingungen im Induktionsreaktor bis 1000 °C mit  $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$

konstant gehaltene Abscheidebedingungen		variierte Bedingungen: Substratheizer-temperatur    Reaktivgas	
Reaktordruck	$10^{-3}$ mbar	600 °C	-
		600 °C	5sccm $\text{H}_2$
Verdampfer-temperatur	45 °C	700 °C	-
		700 °C	5sccm $\text{H}_2$
Abscheidezeit	1 h	800 °C	-
		800 °C	5sccm $\text{H}_2$
		900 °C	-
		900 °C	5sccm $\text{H}_2$
		1000 °C	-
		1000 °C	2sccm $\text{H}_2$
		1000 °C	5sccm $\text{H}_2$
		1000 °C	7,5sccm $\text{H}_2$

Tabelle 4.14: Ergebnisse im Induktionsreaktor bis 1000 °C mit  $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$  ohne Wasserstoff

T [°C]	EDX-Ergebnisse [At%]				Dicke [ $\mu\text{m}$ ]
	Ti	C	O	Si	
600	8,69	82,20	7,36	1,74	1
700	11,12	86,19	2,51	0,18	1,5
800	12,26	85,50	2,06	0,18	1,5
900	14,13	84,22	1,45	0,20	2,1
1000	17,17	81,00	1,63	0,20	2,1

#### 4.6.4 Plasmaanlage

Zum Bestücken der Plasmaanlage mit einem Substrat wird das Substrat auf die untere Elektrode gelegt. Nach dem Evakuieren über Nacht mit einem

#### 4. Experimenteller Teil

---

Tabelle 4.15: Ergebnisse im Induktionsreaktor bis 1000 °C mit Cp\*TiMe<sub>3</sub> mit Wasserstoff

T [°C]	EDX-Ergebnisse [At%]				Dicke [μm]
	Ti	C	O	Si	
1000 (2 sccm H <sub>2</sub> )	17,68	80,72	1,44	0,16	2,1
600 (5 sccm H <sub>2</sub> )	11,10	84,82	3,70	0,37	1,2
700 (5 sccm H <sub>2</sub> )	11,72	86,10	1,82	0,36	1,4
800 (5 sccm H <sub>2</sub> )	13,60	84,07	2,15	0,18	1,8
900 (5 sccm H <sub>2</sub> )	14,79	83,16	1,88	0,17	1,9
1000 (5 sccm H <sub>2</sub> )	17,68	80,72	1,44	0,16	2,1
1000 (7,5 sccm H <sub>2</sub> )	18,73	80,09	0,98	0,19	1,7

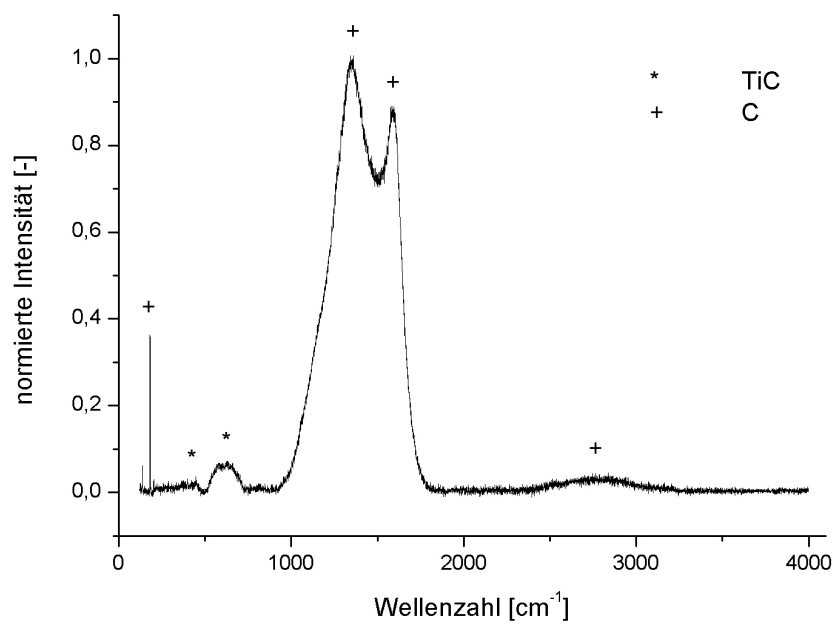


Abbildung 4.24: Ramanspektrum der Abscheidung mit Cp\*TiMe<sub>3</sub> bei 1000 °C ohne Reaktivgas

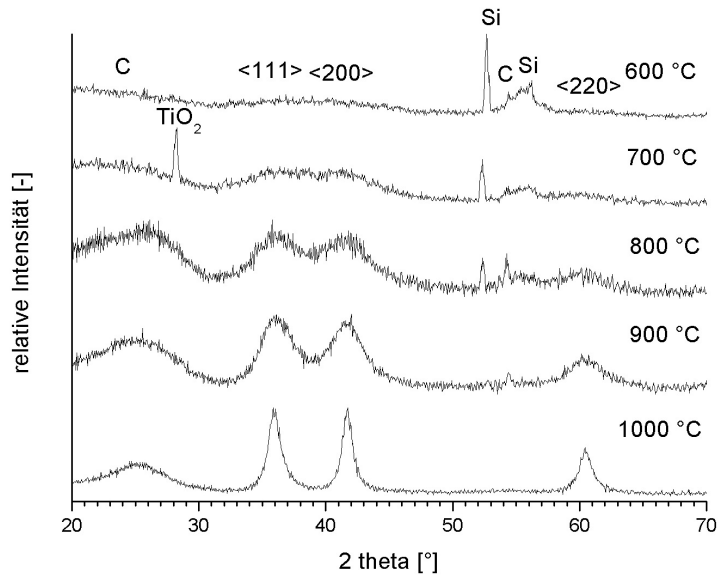


Abbildung 4.25: XRD-Beugungsintensitäten der  $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$ -Abscheidungen im Induktionsreaktor ohne Reaktivgas, die Lage der TiC-Reflexe <111>, <200> und <220> ist markiert

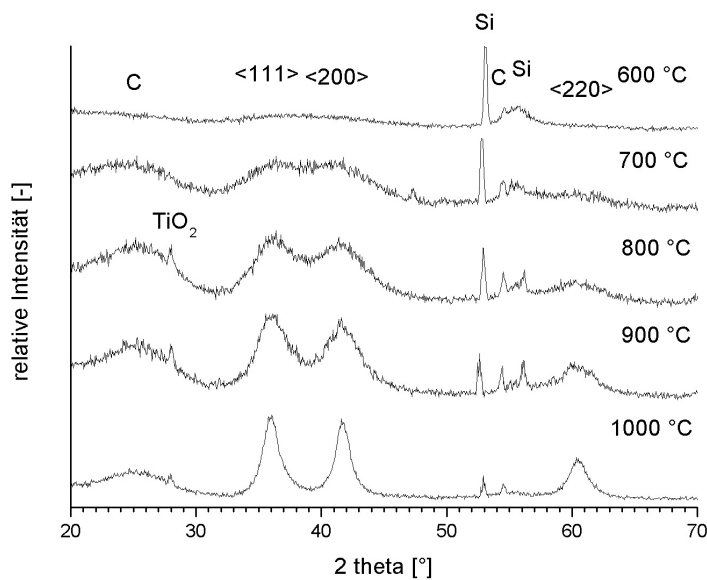


Abbildung 4.26: XRD-Beugungsintensitäten der  $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$ -Abscheidungen im Induktionsreaktor mit 5 sccm  $\text{H}_2$ , die Lage der TiC-Reflexe <111>, <200> und <220> ist markiert

Blindflansch anstelle des Precursorreservoirs wird das befüllte Reservoir nach kurzem Belüften angeschlossen und die Anlage erneut evakuiert. Die Kühlfalle wird mit flüssigem Stickstoff eingekühlt. Anschließend wird das Kühlwasser eingeschaltet und nach dem Anstellen der Masseflussregler der Heizer so stark erhitzt, dass aufgrund seiner Wärmeabstrahlung die gewünschte Temperatur durch den Thermofühler angezeigt und konstant gehalten wird. Zum Ausheizen wird die Temperatur für eine Stunde so belassen, bevor die Abscheidung gestartet wird. Mithilfe eines Heizbandes wird das Precursorventil, sowie der Zuleitungsweg temperiert. Die Masseflussregler werden etwas höher eingestellt, um den Reaktordruck für die Plasmazündung zu optimieren. Wenn das Plasma gezündet wurde und nach Verringern des Masseflusses wieder stabil läuft, wird für den Beginn der Abscheidung der durch ein Ölbad geheizte Precursor durch Öffnen des Ventils in den Reaktorraum entlassen. Nach Ablauf der Abscheidezeit wird dieses Ventil geschlossen und das beschichtete Substrat für eine weitere Stunde nachgetempert. Nach dem Abkühlen des Heizers auf Raumtemperatur wird die Anlage belüftet und das Substrat für die Analytik mittels REM, EDX, XRD und Ramanspektroskopie entnommen.

### **Abscheidungen im Plasmareaktor mit $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$**

Die Abscheidebedingungen sind Tabelle 4.16 zu entnehmen. Tabelle 4.17 zeigt die Ergebnisse für die EDX-Analyse der Oberfläche und die Schichtdickenbestimmung aus dem Querschnitt. Die Ergebnisse der XRD-Spektroskopie im streifenden Einfall sind in den Abbildungen 4.27, 4.28 und 4.29 zu sehen.

### **4.6.5 Hot-Wall Reaktor für NMR-Studien**

Zum Befüllen des Hot-Wall Reaktors werden die Glasteile in der Glovebox nach dem Befüllen des abgeschmolzenen Rohres zusammengebaut. Der mit  $\text{C}_6\text{D}_6$  gefüllte Lösemittelkolben wird mit geschlossenem Ventil angebracht. Nachdem der Precursor in einem Trockeneisbehältnis, welches am abgeschmolzenen Ende des Quarzglasrohres befestigt wird, eingekühlt wurde, kann die Apparatur evakuiert werden. Anschließend wird das Vakuumventil

Tabelle 4.16: Abscheidebedingungen im Plasmareaktor mit  $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$ 

konstant gehaltene Abscheidebedingungen		variierte Bedingungen:		
		Plasma- leistung	Gaszufuhr [sccm]	Kathode
Reaktordruck	$10^{-1}$ mbar	0 W	5 Ar	
		50 W	5 Ar	unten
		50 W	3 Ar, 2 $\text{H}_2$	unten
Verdampfertemperatur	45 °C	100 W	3 Ar, 2 $\text{H}_2$	unten
		50 W	5 Ar	oben
Abscheidezeit	2 h	50 W	3 Ar, 2 $\text{H}_2$	oben
		100 W	3 Ar, 2 $\text{H}_2$	oben
Abscheidetemperatur	700 °C	0 W	3 Ar, 2 $\text{H}_2$	
		25 W	3 Ar, 2 $\text{H}_2$	oben
		50 W	1 Ar, 5 $\text{H}_2$	oben

Tabelle 4.17: Ergebnisse im Plasmareaktor mit  $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$ 

Probe	EDX-Ergebnisse [At%]				
	Ti	C	O	Si	Al
0 W, 5 Ar	12,38	86,41	1,02	0,19	-
50 W, 5 Ar, unten	12,06	84,40	1,12	2,41	-
50 W, 3 Ar/2 $\text{H}_2$ , unten	15,43	82,05	2,01	0,16	0,35
100 W, 3 Ar/2 $\text{H}_2$ , unten	13,92	84,26	1,39	0,22	0,20
50 W, 5 Ar, oben	14,34	83,15	2,01	0,21	0,29
50 W, 3 Ar/2 $\text{H}_2$ , oben	15,91	82,62	0,92	0,32	0,22
100 W, 3 Ar/2 $\text{H}_2$ , oben	14,44	83,39	1,63	0,18	0,36
0 W, 3 Ar /2 $\text{H}_2$	13,41	85,81	0,48	0,18	0,13
25 W, 3 Ar/2 $\text{H}_2$ , oben	14,49	84,31	0,75	0,24	0,21
50 W, 1 Ar/5 $\text{H}_2$ , oben	16,21	80,03	2,95	0,22	0,60

#### 4. Experimenteller Teil

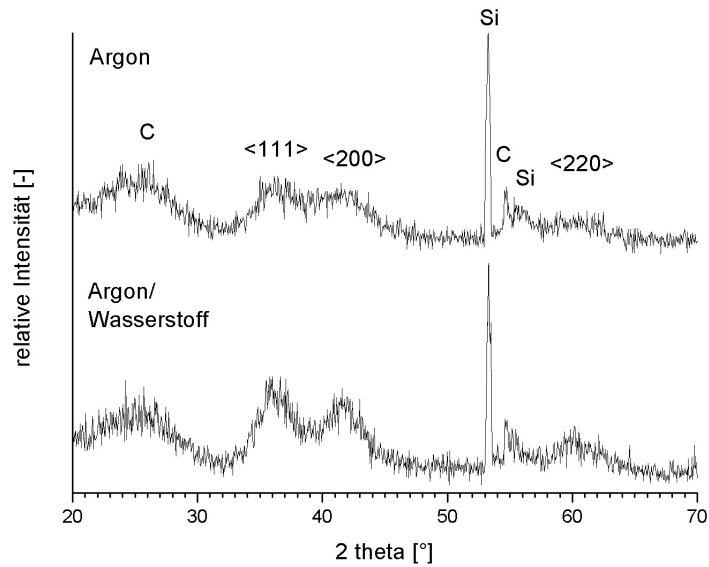


Abbildung 4.27: XRD-Beugungsintensitäten der  $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$ -Abscheidungen im Plasmareaktor ohne Plasmaleistung, die Lage der TiC-Reflexe  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 200 \rangle$  und  $\langle 220 \rangle$  ist markiert

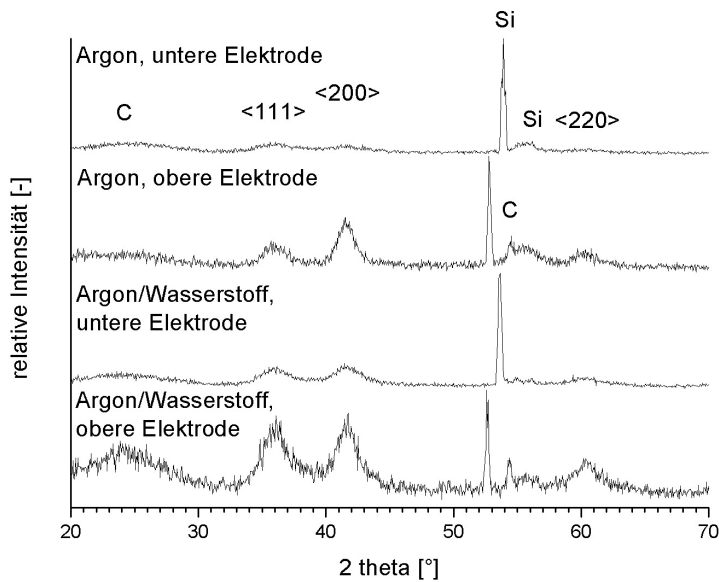


Abbildung 4.28: XRD-Beugungsintensitäten der  $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$ -Abscheidungen im Plasmareaktor mit Argon-Plasma bei 50 W, die Lage der TiC-Reflexe  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 200 \rangle$  und  $\langle 220 \rangle$  ist markiert

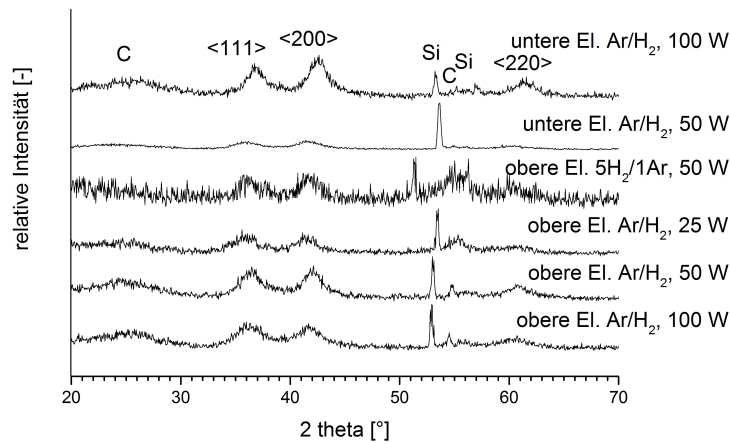


Abbildung 4.29: XRD-Beugungsintensitäten der Cp\*TiMe<sub>3</sub>-Abscheidungen im Plasmareaktor, die Lage der TiC-Reflexe  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 200 \rangle$  und  $\langle 220 \rangle$  ist markiert

verschlossen und die Apparatur unter statischem Vakuum im Rohrenofen aufgeheizt. Nach Erreichen der Abscheidetemperatur wird das NMR-Röhrchen in flüssigem Stickstoff gekühlt und die Trockeneiskühlung vom Precursorvorrat entfernt. Durch die Wärmestrahlung des Ofens heizt sich dieses nun auf und der Precursor verdampft. Nachdem der Precursor verbraucht wurde, wird für eine Stunde nachgetempert und anschließend der Ofen abgekühlt. Währenddessen wird das Lösungsmittel vom Reservoir ins NMR-Röhrchen umkondensiert, indem Teile der Glasapparatur, die nicht im warmen Ofenrohr liegen, durch ein Heizband und unterstützend durch einen Heißluftfön erwärmt werden, während das NMR-Röhrchen weiterhin in flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Nach dem vollständigen Umkondensieren wird das NMR-Röhrchen mit einem Brenner abgeschmolzen und von oben beginnend langsam aufgetaut.

### NMR-Studien mit Np<sub>4</sub>Ti

Beim Auftauen des NMR-Röhrchens ist eine Gasentwicklung zu beobachten, die Lösung ist farblos. Im ofenbeheizten Teil des Reaktors hat sich eine silbergraue bis schwarze Beschichtung gebildet.

#### 4. Experimenteller Teil

---

Tabelle 4.18: Abscheidebedingungen für Abscheidungen mit  $\text{Np}_4\text{Ti}$  zur NMR-Untersuchung der flüchtigen Produkte

Precursormenge	10 mg
Ofentemperatur	700 °C
Anlagendruck	$10^{-3}$ mbar (statisches Vakuum)
Verdampfer Temperatur	ca. 40 °C
Abscheidezeit	ca. 30 min.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta(\text{ppm}) = 0.16$  (s, 4 H,  $\text{CH}_4$ ), 0.80 (s, 6 H,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ), 0.91 (s, 12 H,  $\text{CMe}_4$ ), 1.60 (s, 6 H,  $\text{H}_2\text{CCMe}_2$ ), 4.75 (s, 2 H,  $\text{H}_2\text{CCMe}_2$ ), 5.26 (s, 4 H,  $\text{H}_2\text{CCH}_2$ ).

#### NMR-Abscheidungen mit $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$

Beim Auftauen des NMR-Röhrchens ist eine Gasentwicklung zu beobachten, die Lösung ist farblos. Im offenbeheizten Teil des Reaktors hat sich eine silbergraue bis schwarze Beschichtung gebildet.

Tabelle 4.19: Abscheidebedingungen für Abscheidungen mit  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$  zur NMR-Untersuchung der flüchtigen Produkte

Precursormenge	15 mg
Ofentemperatur	700 °C
Anlagendruck	$10^{-3}$ mbar (statisches Vakuum)
Verdampfer Temperatur	ca. 40 °C
Abscheidezeit	ca. 40 min.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta(\text{ppm}) = 0.00$  (s, 12 H,  $\text{SiMe}_4$ ), 0.16 (s, 4 H,  $\text{CH}_4$ ), 0.80 (s, 6 H,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ), 5.26 (s, 4 H,  $\text{H}_2\text{CCH}_2$ ).

#### NMR-Abscheidungen mit $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$

Beim Auftauen des NMR-Röhrchens ist eine Gasentwicklung zu beobachten, die Lösung ist farblos. Im offenbeheizten Teil des Reaktors hat sich eine braune bis schwarze Beschichtung gebildet.



Tabelle 4.20: Abscheidebedingungen für Abscheidungen mit  $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$  zur NMR-Untersuchung der flüchtigen Produkte

Precursormenge	10 mg
Ofentemperatur	700 °C
Anlagendruck	$10^{-3}$ mbar (statisches Vakuum)
Verdampfertemperatur	ca. 40 °C
Abscheidezeit	ca. 30 min.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta(\text{ppm}) = 0.16$  (s, 4 H,  $\text{CH}_4$ ).

# Kapitel 5

## Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden drei metallorganischen Titanverbindungen hinsichtlich ihrer Eignung als Precursoren für Carbidbeschichtungen untersucht. Dabei wurden Liganden mit sterischem Abschirmungseffekt, sowie elektronischer Stabilisierung ausgewählt. Neben Titanetetraneopentyl wurden Tetrakistrimethylsilylmethyltitan und Pentamethylcyclopentadienyltitantrimethyl untersucht.

Für die thermischen Abscheidungen standen keine optimalen Reaktoren zur Verfügung, so dass ein weiterer Teil dieser Arbeit sich auf die Optimierung vorhandener, sowie den Bau neuer Anlagen konzentrierte. Es wurden beim Bau der Reaktoren zwar immer mehrere Aspekte berücksichtigt, die Priorität aber entweder auf einem minimierten Volumen, einer vereinfachten Handhabung bzw. größerer Prozessvielfalt oder der Ausrichtung auf höhere Abscheidetemperaturen gelegt. Dadurch entstanden vier Anlagentypen, wie einem sehr einfachen Vorversuchsreaktor, einem kleinen, mit Prozessgaszufuhr ausgestatteten Reaktor, der bis 700 °C Abscheidetemperaturen eingesetzt werden kann, einem etwas größeren Induktionsreaktor, der bis 1000 °C betrieben werden kann und ein Hot-Wall Reaktor, der auf die NMR-Untersuchung der Gasphasenprodukte optimiert ist. Ergänzend wurde ein ebenfalls für diese Arbeit optimierter Plasmareaktor der Fa. Aurion in Betrieb genommen.

Die Precursoren wurden in die verschiedenen Reaktoren eingespeist und in Experimenten mit unterschiedlichen Bedingungen (vorwiegend unter Varia-

---

tion der Abscheidetemperaturen) zersetzt. Die Abscheideergebnisse in Form beschichteter Substrate wurden mittels REM/EDX, XRD und Raman charakterisiert und vergleichend diskutiert. Während im Syntheseprozess das Tetrakistrimethylsilylmethyltitan durch geringen Zeit- und Arbeitsaufwand positiv hervorstach, wiesen Tetraneopentyltitan und Pentamethylcyclopentadienyltitantrimethyl hervorragende Verdampfungseigenschaften auf. Die Zusammensetzung der erhaltenen Filme aus den Abscheidungen mit dem Np-Precursor kamen der Stöchiometrie des Titancarbids am nächsten, dagegen war die Morphologie erhaltenen Materialfilme bei den Abscheidungen mit dem Cp\*-Precursor besonders homogen.

Die Abscheidungen im NMR-Reaktor wurden, in Kombination mit TGA/DSC-Untersuchungen, zur Ermittlung potentieller Zerfallsmechanismen herangezogen. Die untersuchten homoleptischen Verbindungen wiesen einen einstufigen Zerfallsprozess bei moderaten Temperaturen auf. Sie spalteten laut postuliertem Mechanismus drei von vier Liganden unter Ti-C-Bindungsbruch ab, die Zersetzung des letzten Liganden ist nicht im Detail geklärt. Auch ein heteroleptischer Precursor bietet sich an, wie die Untersuchungen des Cp\*-Precursors zeigen. Es wäre jedoch sinnvoll, den Cp\*-Rest gegen eine bessere, leichter in die Gasphase überführbare Abgangsgruppe auszutauschen, die gleichzeitig die sterische und elektronische Stabilität der Verbindung gewährleistet.

Nachdem die Eignung der Precursoren hinsichtlich verschiedener Faktoren wie Synthese, Zersetzungsweg, -temperatur, Filmzusammensetzung und Morphologie untersucht worden ist, bietet sich als Ergänzung dieser Arbeit die Untersuchung der mechanischen und elektrischen Eigenschaften der Materialfilme an. Sowohl im Zusammenhang mit der Zusammensetzung, als auch der sehr verschiedenen Morphologien der Schichten, würde dies die Bewertung der Precursoren sinnvoll erweitern.

Metallorganische Precursoren wie  $\text{Np}_4\text{Ti}$ ,  $(\text{TMSCH}_2)_4\text{Ti}$  und  $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$  sind keine kostengünstige Alternative zu den etablierten Hartstoffbeschichtungsverfahren, können aber spezielle Anforderungen, wie die Erzeugung von Beschichtungen mit amorphem Kohlenstoff-, Titan und gegebenenfalls Silizium teilweise bei niedrigen Temperaturen erfüllen. Es gelang nicht, einen bei

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

---

niedrigen Temperaturen zu reinem TiC zersetzbaren Precursor zu finden.

# Literaturverzeichnis

- [1] A. Münster, *Angew. Chem.* **1957**, 69, 281.
- [2] A. N. Christensen, *J. Cryst. Growth* **1976**, 33, 99.
- [3] L. E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press, New York, **1971**.
- [4] N. Guskos, A. Biedunkiewicz, J. Typek, S. Patapis, M. Maryniak, K. A. Karkas, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2004**, 8, 49.
- [5] M. A. Arranz, T. Munoz, J. M. Riveiro, *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 144417.
- [6] C. Acha, M. Monteverde, M. Nunez-Regueiro, A. Kuhn, M. A. A. Franco, *Eur. Phys.J. B* **2003**, 34, 421.
- [7] K. H. Ernst, B. Oral, *Thin Solid Films* **2004**, 446, 72.
- [8] J. Izquiero, A. Vega, S. Bouarab, M. A. Khan, *Phys. Rev. B* **1998**, 58, 3507.
- [9] B. Sun, T. Fan, D. Zhang, *Mat. Letters* **2004**, 58, 798.
- [10] X. Feng, Y. J. Bai, B. Lu, C. G. Wang, Y. X. Liu, G. L. Geng, L. Li, *J. Chryst. Growth* **2004**, 264, 316.
- [11] F. Binder, *Chem.-Ing.-Tech.* **1979**, 51, 391.
- [12] R. Kieffer, F. Benesovsky, *Hartstoffe*, Springer-Verlag, Wien, **1963**.
- [13] F. Benesovsky, in *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie Bd. 9, S. 122/136 bzw. Bd. 12, S515/521*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, **1975/1976**.
- [14] H. Moissan, *Seances Acad. Sci.* **1895**, 120, 1320.
- [15] O. Ruff, *DRP. 286054 vom 10.07.1914, ausg. 20.07.1915* .
- [16] E. Friedrich, L. Sittig, *Z. anorg. allg. Chem.* **1925**, 144, 169.
- [17] C. Agte, K. Moers, *Z. anorg. allg. Chem.* **1931**, 198, 233.
- [18] J. L. Andrieux, G. Weiss, *Bull. Soc. chim. France, Mem.* **1948**, 15, 598.

- [19] A. Uhlmann, *Brit. Pat.* 405983, vom 02.08.1932, ausg. 15.03.1934 .
- [20] G. A. Mejerison, *Seltene Metalle* **1935**, 4, 6.
- [21] R. Kieffer, P. Schwarzkopf, *Hartstoffe und Hartmetalle*, Wien, **1953**.
- [22] G. F. Hüttig, *Z. Anorg Allg. Chem.* **1952**, 270, 33.
- [23] A. Kato, N. Tamari, *J. Chryst. Growth* **1980**, 49, 199.
- [24] K. Becker, *Hochschmelzende Hartstoffe*, Berlin, **1937**.
- [25] J. E. Campbell, C. F. Powell, D. H. Nowickl, B. W. Gonser, *J. Elektrochem. Soc.* **1949**, 96, 318.
- [26] C. F. Powell, J. E. Campbell, B. W. Gonser, *Vapor Plating*, New York, **1955**.
- [27] B. H. Lohse, A. Calka, D. Wexler, *J. Appl. Phys.* **2005**, 97, 114912.
- [28] A. Münster, W. Ruppert, *Z. Elektrochemie* **1953**, 57, 564.
- [29] M. T. Hosseinejad, Z. Ghorannevis, M. Ghoranneviss, M. Soltanveisi, M. Shirazi, *J. Fusion Energ.* **2011**, 30, 516.
- [30] S. Ueno, T. Shirogami, *Jap. Pat.* 60154470, vom 23.01.1984, ausg. 14.08.1985 .
- [31] S. Nishikawa, *Jap. Pat.* 2009070726, vom 14.09.2007, ausg. 02.04.2009 .
- [32] G. Bandyopadhyay, *J. Electrochem. Soc.* **1981**, 128, 2545.
- [33] I. Zergioti, A. Hatzia Apostolou, E. Hontzopoulos, A. Zervaki, G. N. Haidemenopoulos, *Thin Solid Films* **1995**, 271, 96.
- [34] S. de Persis, F. Teyssandier, A. McDaniel, M. D. Allendorf, *Chem. Vap. Dep.* **2002**, 8, 63.
- [35] A. Leonhardt, E. Wolf, *Mat.-wiss. u. Werkstofftechn.* **1994**, 25, 79.
- [36] A. E. Kaloyeros, W. S. Williams, G. Constant, *Rev. Sci. Instrum.* **1988**, 59, 1209.
- [37] G. S. Girolami, J. A. Jensen, D. M. Pollina, W. S. Williams, A. E. Kaloyeros, C. M. Allocca, *J. Am. Chem. Soc* **1987**, 109, 1579.
- [38] B. Chansou, R. Choukroun, L. Valade, *Appl. Organomet. Chem.* **1997**, 11, 195.
- [39] J. Cheon, D. M. Rogers, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc* **1997**, 119, 6804.
- [40] J. Cheon, L. H. Dubois, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc* **1997**, 119,

6814.

- [41] Y.-D. Wu, Z.-H. Peng, Z. Xue, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9772.
- [42] Y.-D. Wu, Z.-H. Peng, K. W. K. Chan, X. Liu, A. A. Tuinman, Z. Xue, *Organometallics* **1999**, *18*, 2081.
- [43] P. J. Davidson, M. F. Lappert, R. Pearce, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *57*, 269.
- [44] J. F. Gallie, *Petroleum Refiner* **1944**, *23*, 176.
- [45] M. L. Hitchman, K. F. Jensen, *Chemical Vapor Deposition, Principles and Applications*, Academic Press, London, **2005**.
- [46] J. E. Huheey, E. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, Walter de Gruyter, Berlin, **2003**.
- [47] R. R. Willey, *Practical Design and Production of Optical Thin Films*, Marcel Dekker, Inc., New York, **1996**.
- [48] W. S. Rees, *CVD of Nonmetals*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [49] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films. Deposition and Structure*, Academic Press, New York, **2001**.
- [50] A. C. Jones, M. L. Hitchman, *Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications*, RSC Publishing, Cambridge, **2009**.
- [51] H. O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD), Second Edition: Principles, Technology, and Applications*, Noyes Publications, New York, **1999**.
- [52] T. Kodas, M. Hampden-Smith, *The Chemistry of Metal CVD*, VCH, Weinheim, **1994**.
- [53] R. A. Fischer, *Chemie in unserer Zeit* **1995**, *3*, 141.
- [54] R. Didchenko, J. E. Alix, R. H. Toeniskoetter, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1960**, *14*, 35.
- [55] B. C. Harrison, E. H. Tompkins, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 951.
- [56] M. Co., *US Patent Applications 113,108 and 129,919* **1961**.
- [57] M. Co., *UK Patent 1,011,979* **1965**.
- [58] H. M. Manasevit, *Appl. Phys. Lett.* **1968**, *4*, 156.
- [59] A. C. Jones, P. O'Brien, *CVD of Compound Semiconductors*, VCH, Weinheim, **1997**.
- [60] B. Lewis, J. C. Anderson, *Nucleation and Growth of Thin Films*, Aca-

- demic Press, London, **1978**.
- [61] R. W. Vook, *Int. Metals Rev.* **1982**, 27, 209.
  - [62] K.-T. Rie, T. Lampe, S. Strämke, *Z. Werkstofftech.* **1986**, 17, 109.
  - [63] A. Ganin, Dissertation, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, **2005**.
  - [64] H. Conrads, M. Schmidt, *Plasma Sources Sci. Technol.* **2000**, 9, 441.
  - [65] S. Eisenberg, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* **1989**, 20, 429.
  - [66] T. Cho, K. Narasimhan, D. G. Bhat, *Patent US 4830886, Process for making cutting insert with titanium carbide coating* **1998**.
  - [67] M. S. Noel, D. Kovar, *J. Mat. Sci.* **2002**, 37, 689.
  - [68] K. G. Stjernberg, H. Gass, H. E. Hintermann, *Thin Solid Films* **1977**, 40, 81.
  - [69] I. Y. Konyashin, *Thin Solid Films* **1996**, 278, 37.
  - [70] M. L. F. Prames, O. Conde, *Appl. Surf. Sci.* **1997**, 109/110, 554.
  - [71] Z. Wokulski, K. Wokulska, *J. Cryst. Growth* **1983**, 62, 439.
  - [72] T. Goto, C. Jiang, T. Hirai, *J. Less-Comm. Met.* **1990**, 159, 231.
  - [73] M. Reichl, J. Nickl, *J. Less-Comm. Met.* **1972**, 29, 241.
  - [74] J. Nickl, M. Reichle, *J. Less-Comm. Met.* **1971**, 29, 63.
  - [75] J. Subrahmanyam, *Surf. Technol.* **1981**, 13, 281.
  - [76] S. Lopez, S. Granados, S. Muhl, O. Alvarez-Fregoso, J. A. Chavez-Carvayar, *J. Mat. Proc. Technol.* **1997**, 72, 330.
  - [77] F. Teyssandier, C. Bernard, M. Ducarrior, *J. Electrochem. Soc.* **1988**, 135, 225.
  - [78] H. Westberg, M. Boman, J. O. Carlss, *Thin Solid Films* **1992**, 218, 8.
  - [79] A. Leonhardt, M. Seidler, K. Bartsch, D. Selbmann, M. Schönherr, E. Wolf, *J. Less-Comm. Met.* **1982**, 87, 63.
  - [80] N. J. Archer, *Thin Solid Films* **1981**, 80, 221.
  - [81] C. Täschner, B. Ljungberg, V. Hoffmann, C. Vogt, A. Leonhardt, *Surf. Coat. Technol.* **2001**, 142, 823.
  - [82] H. Liepack, K. Bartsch, W. Brückner, A. Leonhardt, *Surf. Coat. Technol.* **2004**, 183, 69.
  - [83] A. Leonhardt, I. Endler, *Ceram. Int.* **1995**, 21, 421.
  - [84] A. Leonhardt, H. Liepack, K. Bartsch, *Surf. Coat. Technol.* **2000**,



133/134, 186.

- [85] D.-J. Kim, Y.-R. Cho, M.-J. Lee, J.-M. Hong, Y.-K. Kim, K.-H. Lee, *Surf. Coat. Technol.* **1999**, 116, 906.
- [86] K.-T. Rie, A. Gebauer, J. Wöhle, H. K. Tonshoff, C. Blawit, *Surf. Coat. Technol.* **1995**, 74/75, 375.
- [87] C. Jarms, H.-R. Stock, H. Berndt, K. Bartsch, A. Leonhardt, B. Arnold, *Surf. Coat. Technol.* **1998**, 98, 1547.
- [88] J.-Y. Choi, O.-H. Nam, I.-W. Lee, M.-I. Kim, *J. Korean Inst. Met. of Mater.* **1994**, 32, 196.
- [89] M.-P. Delplancke-Ogletree, O. R. Monteiro, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1997**, 15, 1943.
- [90] A. Shanaghi, S. Ahangarani, A. R. S. Rouhaghdam, P. K. Chu, *Mat. Chem. Phys.* **2011**, 131, 420.
- [91] B. Arnold, I. Endler, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, 349, 249.
- [92] L. Valade, C. Danjoy, B. Chansou, E. Rivière, J.-L. Pellegatta, R. Choukroun, P. Cassoux, *Appl. Organometal. Chem.* **1998**, 12, 173.
- [93] A. Kaloyeros, M. Hoffman, W. S. Williams, *Thin Solid Films* **1986**, 141, 237.
- [94] J. Slifirski, G. Huchet, F. Teyssandier, *J. Phys. IV France* **1991**, 1, C2-625.
- [95] T. J. Groshens, C. K. Lowe-Ma, R. C. Scheri, R. Z. Dalbey, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1993**, 282, 299.
- [96] M. D. Healy, D. C. Smith, R. R. Rubiano, R. W. Springer, J. E. Parmer, *MRS Proceedings* **1993**, 327, 127.
- [97] R. Morancho, J. A. Petit, F. Dabosi, G. Constant, *J. Elektrochem. Soc. Solid Sate Sci. Technol.* **1982**, 129, 854.
- [98] A. E. Kaloyeros, W. S. Williams, C. M. Allocca, D. M. Pollina, G. S. Girolami, *Adv. Ceram. Mater.* **1987**, 2, 257.
- [99] D. Smith, R. R. Rubiano, M. D. Healy, R. W. Springer, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1993**, 282, 643.
- [100] H. J. Berthold, G. Groh, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, 319, 230.
- [101] K. Clauss, C. Beermann, *Angew. Chem.* **1959**, 71, 627.
- [102] P. C. Wailes, R. S. P. Coutts, H. Weigold, *Organometallic Chemistry of*

- Titanium, Zirconium and Hafnium*, Academic Press, New York, **1974**.
- [103] J. Müller, K.-H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 362, 120.
  - [104] A. K. Hughes, A. J. Kingsley, *J. Organometal. Chem.* **1997**, 539, 109.
  - [105] G. J. Erskine, J. Hartgerink, E. L. Weinberg, J. D. McCowan, *J. Organometal. Chem.* **1979**, 170, 51.
  - [106] K. S. Boustany, K. Bernauer, A. Jacot-Guillarmod, *Helv. Chim. Acta* **1967**, 50, 1080.
  - [107] W. Brüser, K.-H. Thiele, P. Zdunneck, F. Brune, *J. Organometal. Chem.* **1971**, 32, 335.
  - [108] U. Giannini, U. Zucchini, *Chem. Commun.* **1968**, 940.
  - [109] W. Mowat, G. Wilkinson, *J. Organometal. Chem.* **1972**, 38, C35.
  - [110] W. Mowat, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1973**, 1120.
  - [111] M. R. Collier, M. F. Lappert, R. Pearce, *J. C. S. Dalton* **1973**, 445.
  - [112] M. Münch, Masterarbeit, Universität Paderborn, Paderborn, **2009**.
  - [113] L. H. McAlexander, L. Li, Y. Yang, J. L. Polлите, Z. Xue, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1423.
  - [114] M. Mena, P. Royo, R. Serrano, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Organometallics* **1989**, 8, 476.
  - [115] M. J. Pelletier, *Analytical Applications of Raman Spectroscopy*, Blackwell Science, Michigan, USA, **1999**.
  - [116] A. Krüger, *Neue Kohlenstoffmaterialien*, Teubner Verlag, Wiesbaden, **2007**.
  - [117] M. v. Gradowski, H.-H. Schneider, B. Jacoby, R. Ohr, H. Hilgers, *Vakuum in Forschung und Praxis* **2003**, 15, 139.
  - [118] S. Reich, C. Thomsen, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **2004**, 362, 2271.
  - [119] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
  - [120] B. Movchan, A. Demchishin, *Fiz. Met. Metalloved.* **1969**, 28, 653.
  - [121] J. A. Thornton, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1977**, 7, 239.
  - [122] Eintrag zu CAS-Nr. 12070-08-5, in der GESTIS-Stoffdatenbank des IFA, abgerufen am 25. Februar 2013.
  - [123] G. Kienel, *Vakuumbeschichtung: Band 4: Anwendungen, Teil 1*, VDI-Verlag, Düsseldorf, **1993**.

- [124] L. Freund, S. Suresh, *Thin Film Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, **2003**.
- [125] P. B. Barna, M. Adamik, *Thin Solid Films* **1998**, 317, 27.
- [126] J. V. Sanders, in: J. R. Anderson (Ed.), *Chemisorption and Reactions on Metallic Films*, Academic Press, London, **1971**.
- [127] R. Messier, A. P. Giri, A. R. Roy, *J. Vac. Sci. Technol.* **1984**, A2, 500.
- [128] D. A. Smith, A. Ibrahim, *Mater. Res. Soc. Proc.* **1994**, 317, 401.
- [129] C. R. M. Grovenor, H. T. G. Hentzell, D. A. Smith, *Acta Metall.* **1984**, 32, 773.
- [130] A. Schade, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, **2007**.
- [131] R. R. Schrock, G. W. Parshall, *Chem. Rev.* **1976**, 76, 243.
- [132] R. Andres, P. Gomez-Sal, E. de Jesus, A. Martin, M. Mena, C. Yelamos, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 72.
- [133] P. Schmidt, *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikroereichsanalyse*, expert-Verlag, Remingen, **1994**.
- [134] S. L. Flegler, J. J. W. Heckman, K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie, Grundlagen Methoden Anwendungen*, Spektrum, Heidelberg, **1995**.
- [135] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy*, Springer-Verlag, Berlin, **1998**.
- [136] J. I. Goldstein, *Scanning Electron Microscopy an X-Ray Microanalysis*, Plenum Press, New York, **1981**.
- [137] B. Fultz, J. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, Springer-Verlag, Berlin, **2008**.
- [138] R. Jenkins, R. L. Snyder, *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*, John Wiley and Sons, Inc., New York, **1996**.
- [139] N. E. Jacobsen, *NMR Spectroscopy Explained*, John Wiley and Sons, Inc., New Jersey, **2007**.
- [140] I. F. D. H. Williams, *Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1975**.
- [141] S. Wartewig, *IR an Raman Spectroscopy*, Wiley-VCH Verlag GmbH Co KGaA, Weinheim, **2003**.

- [142] G. D. E. Smith, *Modern Raman Spectroscopy*, John Wiley and Sons, Ltd, West Sussex England, **2005**.
- [143] W. W. Wendlandt, *Thermal Analysis*, John Wiley and Sons, New York, **1986**.
- [144] R. R. Schrock, J. D. Fellmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 3359.
- [145] P. Jutzi, F. X. Kohl, *Organometallic Syntheses* **1986**, 3, 489.
- [146] G. H. Llinás, M. Mena, F. Palacios, P. Royo, R. Serrano, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 340, 37.
- [147] M. Mena, P. Royo, R. Serrano, *Organometallics* **1989**, 8, 476.
- [148] S. Wolf, R. N. Tauber, *Silicon Processing for the VLSI Era: Volume 1 - Process Technology*, Lattice Press, Sunset Beach, **1986**.
- [149] P. Walker, W. H. Tarn, *Handbook of Metal Etchants*, CRC Press, Cleveland, **1991**.
- [150] M. Kohler, *Etching in Microsystem Technology*, John Wiley and Son Ltd., New York, **1999**.

# Abbildungsverzeichnis

3.1	Bei der CVD ablaufende Gasphasenprozesse an der Substratoberfläche . . . . .	21
3.2	Oberflächenprozesse bei der CVD . . . . .	22
3.3	Ausbildung der Boundary Layer aufgrund der unterschiedlichen Geschwindigkeiten im Gasstrom und an der Oberfläche, die Länge der Pfeile steht für die Geschwindigkeit . . . . .	22
3.4	Auftragung vom natürlichen Logarithmus der Wachstumsrate gegen den reziproken Wert der Temperatur (nach Jones und Hitchman) <sup>[50]</sup> . . . . .	23
3.5	Schematische Darstellung eines Hot-Wall-Reaktors . . . . .	25
3.6	Schematische Darstellung eine Cold-Wall-Reaktors . . . . .	25
3.7	Deposition metallorganischer Precursormoleküle (nach Kodas <i>et al.</i> <sup>[52]</sup> ) . . . . .	26
3.8	Die drei Grundprinzipien des Wachstums (nach Ohring) <sup>[49]</sup> . .	28
3.9	Schematischer Aufbau einer Anlage mit kapazitativ gekoppeltem Plasma (links) und induktiv gekoppeltem Plasma (rechts)	30
3.10	Wichtige Elementarreaktionen im Plasma . . . . .	31
3.11	TGA/DSC-Kurve von $\text{Np}_4\text{Ti}$ . . . . .	46
3.12	TGA/DSC-Kurve von $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{TMS})_4$ . . . . .	47
3.13	TGA/DSC-Kurve von $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$ . . . . .	48
3.14	Quarzglaswandreaktor: Skizze mit Reaktorraum und Precursorreservoir (links), Foto des Reaktors (rechts) . . . . .	50

3.15	Quarzglaswandreaktor für Vorversuche: Aufbau mit a) Precursorreservoir, b) Reaktorraum, c) elektrischen Anschlüssen, d) Zwischenventil, e) Kühlfalle und f) Pumpensystem . . . . .	51
3.16	Cold-Wall Metallreaktor mit separierbarem Precursorreservoir und Träger-/Reaktivgasanschluss . . . . .	53
3.17	Skizze (links) und Foto (rechts) der Induktionsanlage . . . . .	54
3.18	Skizze der Plasmaanlage mit geöffnetem Deckel . . . . .	56
3.19	Bilder der Plasmaanlage von oben mit geschlossenem und geöffnetem Deckel: a) Deckel mit Kühlschleife und roten Wasserschläuchen, sowie mittig dem elektrischen Anschluss für die obere Elektrode, b) Precursorreservoir mit Ventil, c) Gaszufuhr, hier zwei Masseflussregler angeschlossen, um ein Gasgemisch einzuspeisen, d) Sichtfenster, e) Belüftungsventil, f) Druckmessgerät, g) untere Elektrode/Substrathalter, h) Austrittsöffnung Precursorzufuhr, i) Thermofühler mit Windung als HF-Widerstand, j) Stromanschluss untere Elektrode, k) Keramikhalter für untere Elektrode, l) Austrittsöffnung zur Pumpe, m) Austrittsöffnung zum Sichtfenster für Spektrometeranschluss, n) Austrittsöffnung zum Druckmessgerät, o) Abschirmblech . . . . .	57
3.20	Blick durch das Sichtfenster in die Plasmaanlage bei einer Heiztemperatur von 700 °C und gezündetem Plasma . . . . .	57
3.21	Hot-Wall-Reaktor für NMR-Untersuchungen der flüchtigen Reaktionsprodukte . . . . .	59
3.22	Skizze des Hot-Wall-Reaktors . . . . .	60
3.23	Pulverdiffraktogramme der Temperaturstudien mit Beschichtungen aus dem Neopentylprecursor, markiert sind der <111>, <200> und <220>-Reflex für TiC . . . . .	65
3.24	Ramanspektrum von TiC-Pulver . . . . .	66
3.25	Ramanspektrum von amorphem Kohlenstoff mit zugehörigen Schwingungen . . . . .	67
3.26	Kohlenstoffmodifikationen in der Ramanspektroskopie <sup>[115]</sup> . . .	67

---

3.27	Ramanspektrum für die Abscheidung bei 700 °C mit Neopentylprecursor . . . . .	68
3.28	Pulverdiffraktogramme der Temperaturstudien mit Beschichtungen aus dem Trimethylsilylprecursor bis 700 °C, markiert sind der $\langle 111 \rangle$ , $\langle 200 \rangle$ und $\langle 220 \rangle$ -Reflex für TiC bzw. SiC .	71
3.29	XRD-Beugungsreflexe für TiC und SiC . . . . .	72
3.30	Ramanspektrum der Beschichtung bei 700 °C mit TMS-Precursor . . . . .	73
3.31	Pulverdiffraktogramme der Temperaturstudien mit Beschichtungen aus dem Trimethylsilylprecursor bis 1000 °C, markiert sind der $\langle 111 \rangle$ , $\langle 200 \rangle$ und $\langle 220 \rangle$ -Reflex für TiC bzw. SiC .	75
3.32	Ramanspektrum der Beschichtung bei 1000 °C mit TMS-Precursor . . . . .	76
3.33	Pulverdiffraktogramme der Temperaturstudien mit Beschichtungen aus dem Cp*-Precursor bis 700 °C, markiert sind der $\langle 111 \rangle$ , $\langle 200 \rangle$ und $\langle 220 \rangle$ -Reflex für TiC . . . . .	78
3.34	Ramanspektrum der Beschichtung bei 700 °C mit Cp*-Precursor	78
3.35	Kohlenstoff zu Titan-Verhältnis in Abhängigkeit von Temperatur und Wasserstoffanwesenheit . . . . .	80
3.36	Pulverdiffraktogramme der Temperaturstudien mit Beschichtungen aus dem Cp*-Precursor bis 700 °C im Wasserstoffstrom, markiert sind der $\langle 111 \rangle$ , $\langle 200 \rangle$ und $\langle 220 \rangle$ -Reflex für TiC . . . . .	80
3.37	Pulverdiffraktogramme der Temperaturstudien mit Beschichtungen aus dem Cp*-Precursor bis 1000 °C, markiert sind der $\langle 111 \rangle$ , $\langle 200 \rangle$ und $\langle 220 \rangle$ -Reflex für TiC . . . . .	82
3.38	Ramanspektrum einer Cp*-Abscheidung bei 1000 °C . . . . .	83
3.39	Vergleich der temperaturabhängigen Abscheidungen mit und ohne Wasserstoff in der Induktionsanlage . . . . .	84
3.40	Pulverdiffraktogramme der Temperaturstudien mit Beschichtungen aus dem Cp*-Precursor bis 1000 °C im Wasserstoffstrom, markiert sind der $\langle 111 \rangle$ , $\langle 200 \rangle$ und $\langle 220 \rangle$ -Reflex für TiC . . . . .	84

3.41	Pulverdiffraktogramme von Beschichtungen aus dem Cp*-Precursor im Plasmareaktor ohne Plasmaleistung, markiert sind der <111>, <200> und <220>-Reflex für TiC . . . . .	87
3.42	Pulverdiffraktogramme von Beschichtungen aus dem Cp*-Precursor im Plasmareaktor bei 700 °C und 50 W mit unterschiedlichen Elektrodenschaltungen, markiert sind der <111>, <200> und <220>-Reflex für TiC . . . . .	88
3.43	Pulverdiffraktogramme von Beschichtungen aus dem Cp*-Precursor bei 700 °C in Abhängigkeit von der Leistung im Plasmareaktor mit Schaltung der oberen Elektrode, markiert sind der <111>, <200> und <220>-Reflex für TiC . . . . .	91
3.44	Wachstumsgeschwindigkeit der Beschichtungen mit dem Neopentylprecursor . . . . .	93
3.45	Wachstumsgeschwindigkeit der Beschichtungen mit Trimethylsilylmethylprecursor im Cold-Wall Reaktor . . . . .	94
3.46	Wachstumsgeschwindigkeit der Beschichtungen mit Trimethylsilylmethylprecursor im Induktionsreaktor . . . . .	95
3.47	Wachstumsgeschwindigkeit der Beschichtungen mit Cp*-Precursor im Cold-Wall Reaktor . . . . .	97
3.48	Wachstumsgeschwindigkeit der Beschichtungen mit Cp*-Precursor im Induktionsreaktor . . . . .	97
3.49	Querschnitt-REM-Aufnahmen der mit Neopentylprecursor erzeugten Beschichtung: (A) 350 °C, (B) 450 °C, (C) 550 °C, (D) 600 °C, (E) 650 °C und (F) 700 °C . . . . .	99
3.50	REM-Bilder einer mit dem Neopentylprecursor erzeugten Beschichtung in der Aufsicht . . . . .	100
3.51	Zonenmodell nach Movchan-Demchishin (links) und Thornton (rechts) <sup>[123]</sup> . . . . .	101
3.52	REM-Aufnahmen der mit Trimethylsilylmethylprecursor erzeugten Beschichtung: (A) 500, (B) 550 °C, (C) 600 °C und (D) 650 °C . . . . .	102



---

3.53	Querschnitt-REM-Aufnahmen der mit Neopentyl-(links) und Trimethylsilylmethylprecursor (rechts) erzeugten Beschichtung bei 700 °C . . . . .	103
3.54	REM-Aufnahmen der mit Pentamethylcyclopentadienylprecursor erzeugten Beschichtungen: (A) 550 °C, (B) 600 °C, (C) 650 °C und (D) 700 °C . . . . .	104
3.55	REM-Aufnahmen der mit Pentamethylcyclopentadienylprecursor erzeugten Beschichtungen bei 650 °C ohne (links) und mit Wasserstoffstrom (rechts) . . . . .	104
3.56	Querschnitt-REM-Aufnahmen der mit Pentamethylcyclopentadienylprecursor erzeugten Beschichtung bei 700 °C im Wasserstoffstrom unpoliert (links) und poliert (rechts) . . . . .	105
3.57	REM-Aufnahmen der Oberfläche einiger Cp*TiMe <sub>3</sub> -Abscheidungen im Plasmareaktor bei 50 W mit verschiedenen Gas-mischungen: (A) Wasserstoff-Argon (5:1), (B) Argon-Wasserstoff (3:2) und (C) reines Argon . . . . .	106
3.58	Potentielle Initiierungsschritte für die Zersetzung von Np <sub>4</sub> Ti .	108
3.59	Von Girolami <i>et al.</i> <sup>[40]</sup> postulierter Zersetzungsmechanismus für Np <sub>4</sub> Ti . . . . .	109
3.60	NMR-Spektrum der gasförmigen CVD-Produkte des Np-Precursors . . . . .	110
3.61	TGA-Kurve von Np <sub>4</sub> Ti . . . . .	111
3.62	NMR-Spektrum der gasförmigen CVD-Produkte aus dem TMS-Precursor . . . . .	113
3.63	Postulierter Zersetzungsmechanismus für (TMSCH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Ti . . . .	114
3.64	TGA-Kurve von Ti(CH <sub>2</sub> TMS) <sub>4</sub> . . . . .	114
3.65	Von Mena <i>et al.</i> <sup>[132]</sup> postulierter Zersetzungsmechanismus für Cp*TiMe <sub>3</sub> in Lösung . . . . .	116
3.66	NMR-Spektrum der gasförmigen CVD-Produkte aus dem Cp*-Precursor . . . . .	117
3.67	TGA-Kurve von Cp*TiMe <sub>3</sub> . . . . .	117
4.1	Aufbau eines Rasterelektronenmikroskopes <sup>[134]</sup> . . . . .	122

4.2	Anordnung zur Elektronenstrahlerzeugung: Kathode, Wehnelt- zylinder, Anode <sup>[133]</sup> . . . . .	123
4.3	Entstehung von Sekundärelektronen (SE), Rückstreuielektronen (BSE), Augerelektronen (AE) und Röntgenquanten (X) <sup>[135]</sup>	124
4.4	Entstehung von Röntgenstrahlung durch die Ionisation innerer Schalen <sup>[133]</sup> . . . . .	125
4.5	Vereinfachte Darstellung von Atomaufbau und Röntgenquantenemission <sup>[133]</sup> . . . . .	126
4.6	Geometrie für die Interferenz von Wellen, welche an zwei Ebenen gebeugt werden <sup>[137]</sup> . . . . .	127
4.7	Schematisches Diagramm eines Goniometers für ein Röntgendiffraktometer <sup>[137]</sup> . . . . .	128
4.8	Präzession des Kerns im Magnetfeld <sup>[139]</sup> . . . . .	129
4.9	Zwei Quantenzustände des Kerns im externen Magnetfeld <sup>[139]</sup> .	130
4.10	Masse-Feder-Modell zur Veranschaulichung von Molekülschwingungen <sup>[141]</sup> . . . . .	132
4.11	Stokes-, Antistokes- und Rayleigh-Streuung <sup>[141]</sup> . . . . .	134
4.12	Aufbau eines Ramanspektrometers mit Mikroskop <sup>[142]</sup> . . . . .	135
4.13	Anordnung der Lichtleitfasern zur Einkopplung und Detektion des Lichtes <sup>[142]</sup> . . . . .	135
4.14	Einstufige TGA-Kurve mit zugehöriger Reaktionsgleichung <sup>[143]</sup>	137
4.15	Prinzip der DTA <sup>[143]</sup> . . . . .	138
4.16	XRD-Beugungsintensitäten der Np <sub>4</sub> Ti-Abscheidungen im CW-Reaktor, die Lage der TiC-Reflexe <111>, <200> und <220> ist markiert . . . . .	147
4.17	Ramanspektrum der Abscheidung mit Np <sub>4</sub> Ti bei 700 °C . . .	148
4.18	XRD-Beugungsintensitäten der (Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Ti-Abscheidungen im CW-Reaktor, die Lage der TiC- bzw. SiC-Reflexe <111>, <200> und <220> ist markiert . . . . .	149
4.19	Ramanspektrum der Abscheidung mit (Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Ti bei 700 °C	150
4.20	Ramanspektrum der Abscheidung mit Cp*TiMe <sub>3</sub> bei 700 °C .	151

---

4.21	XRD-Beugungsintensitäten der $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$ -Abscheidungen im CW-Reaktor mit und ohne Reaktivgas, die Lage der TiC-Reflexe $\langle 111 \rangle$ , $\langle 200 \rangle$ und $\langle 220 \rangle$ ist markiert . . . . .	152
4.22	XRD-Beugungsintensitäten der $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$ -Abscheidungen im Induktionsreaktor, die Lage der TiC-Reflexe $\langle 111 \rangle$ , $\langle 200 \rangle$ und $\langle 220 \rangle$ ist markiert . . . . .	154
4.23	Ramanspektrum der Abscheidung mit $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$ bei $1000^\circ\text{C}$	154
4.24	Ramanspektrum der Abscheidung mit $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$ bei $1000^\circ\text{C}$ ohne Reaktivgas . . . . .	156
4.25	XRD-Beugungsintensitäten der $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$ -Abscheidungen im Induktionsreaktor ohne Reaktivgas, die Lage der TiC-Reflexe $\langle 111 \rangle$ , $\langle 200 \rangle$ und $\langle 220 \rangle$ ist markiert . . . . .	157
4.26	XRD-Beugungsintensitäten der $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$ -Abscheidungen im Induktionsreaktor mit 5 sccm $\text{H}_2$ , die Lage der TiC-Reflexe $\langle 111 \rangle$ , $\langle 200 \rangle$ und $\langle 220 \rangle$ ist markiert . . . . .	157
4.27	XRD-Beugungsintensitäten der $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$ -Abscheidungen im Plasmareaktor ohne Plasmaleistung, die Lage der TiC-Reflexe $\langle 111 \rangle$ , $\langle 200 \rangle$ und $\langle 220 \rangle$ ist markiert . . . . .	160
4.28	XRD-Beugungsintensitäten der $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$ -Abscheidungen im Plasmareaktor mit Argon-Plasma bei 50 W, die Lage der TiC-Reflexe $\langle 111 \rangle$ , $\langle 200 \rangle$ und $\langle 220 \rangle$ ist markiert . . . . .	160
4.29	XRD-Beugungsintensitäten der $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$ -Abscheidungen im Plasmareaktor, die Lage der TiC-Reflexe $\langle 111 \rangle$ , $\langle 200 \rangle$ und $\langle 220 \rangle$ ist markiert . . . . .	161

# Tabellenverzeichnis

3.1	Diverse Kohlenstoffquellen für die Abscheidung von TiC . . .	34
3.2	Zusammensetzungen von Materialfilmen aus Plasma-CVD-Abscheidungen . . . . .	36
3.3	Zusammensetzungen von Materialfilmen aus verschiedenen metallorganischen Precursoren . . . . .	38
3.4	Temperaturabhängige Zusammensetzung* und Schichtdicke der Filme aus Vorversuchen mit $\text{Np}_4\text{Ti}$ . . . . .	61
3.5	Temperaturabhängige Zusammensetzung* und Schichtdicke der Filme aus Vorversuchen mit $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$ . . . . .	62
3.6	Temperaturabhängige Zusammensetzung* und Schichtdicke der Filme aus den $\text{Np}_4\text{Ti}$ -Abscheidungen . . . . .	64
3.7	Temperaturabhängige Zusammensetzung* und Schichtdicke der Filme aus den $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$ -Abscheidungen auf Siliziumsubstraten . . . . .	70
3.8	Zusammensetzung* des Films mit $(\text{TMSCH}_2)_4\text{Ti}$ auf einem Blechsubstrat bei 550 °C und des unbehandelten Blechsubstrates	71
3.9	Temperaturabhängige Zusammensetzung* und Schichtdicke der Filme aus den $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$ -Abscheidungen im induktionsgeheizten Reaktor . . . . .	74
3.10	Relatives Verhältnis von Titan, Kohlenstoff und Silizium in Abhängigkeit von der Temperatur . . . . .	76
3.11	Temperaturabhängige Zusammensetzung* und Schichtdicke der Filme aus den $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$ -Abscheidungen . . . . .	77

3.12	Temperaturabhängige Zusammensetzung* und Schichtdicke der Filme aus den Cp*TiMe <sub>3</sub> -Abscheidungen mit Wasserstoffatmosphäre . . . . .	79
3.13	Temperaturabhängige Zusammensetzung* und Schichtdicke der Filme aus den Cp*TiMe <sub>3</sub> -Abscheidungen im Induktionsreaktor	81
3.14	Temperaturabhängige Zusammensetzung* und Schichtdicke der Filme aus den Cp*TiMe <sub>3</sub> -Abscheidungen im Wasserstoffstrom im Induktionsreaktor . . . . .	83
3.15	Wasserstoffabhängige Zusammensetzung* und Schichtdicke der Filme aus den Cp*TiMe <sub>3</sub> -Abscheidungen bei 1000 °C . . . . .	85
3.16	Zusammensetzung* der Filme aus den Vergleichsabscheidungen ohne Plasma im Plasmareaktor bei 700 °C . . . . .	86
3.17	Zusammensetzung* der Filme aus den Abscheidungen mit Cp*-TiMe <sub>3</sub> im Argonplasma bei 700 °C . . . . .	87
3.18	Zusammensetzung* der Filme aus den Abscheidungen mit Cp*-TiMe <sub>3</sub> bei 700 °C im Argon-Wasserstoffplasma (3 sccm Ar, 2 sccm H <sub>2</sub> ) . . . . .	89
3.19	Zusammensetzung* der Filme aus den Abscheidungen mit Cp*-TiMe <sub>3</sub> im Plasma mit variierender Argon-Wasserstoff-Zusammensetzung bei 700 °C und 50 W mit Schaltung der oberen Elektrode . . . . .	90
3.20	Zusammensetzung* der Filme aus den Abscheidungen mit Cp*-TiMe <sub>3</sub> im Argon-Wasserstoffplasma bei 700 °C mit variierendem Leistungseintrag durch die obere Elektrode . . . . .	90
3.21	Substrattemperaturabhängige Dicke und Wachstumsgeschwindigkeit der Filme aus den Np <sub>4</sub> Ti-Abscheidungen . . . . .	92
3.22	Temperaturabhängige Dicke und Wachstumsgeschwindigkeit der Filme aus den (Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Ti-Abscheidungen im Cold-Wall Reaktor . . . . .	94
3.23	Temperaturabhängige Dicke und Wachstumsgeschwindigkeit der Filme aus den (Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Ti-Abscheidungen im Induktionsreaktor . . . . .	95

3.24	Temperaturabhängige Dicke und Wachstumsgeschwindigkeit der Filme aus den Abscheidungen mit $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$ im Cold- Wall Reaktor . . . . .	96
3.25	Temperaturabhängige Dicke und Wachstumsgeschwindigkeit der Filme aus den Abscheidungen mit $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$ im Indukti- onsreaktor . . . . .	98
4.1	Abscheidebedingungen für Vorversuche mit $\text{Np}_4\text{Ti}$ . . . . .	144
4.2	Ergebnisse von Vorversuchen mit $\text{Np}_4\text{Ti}$ . . . . .	145
4.3	Abscheidebedingungen für Vorversuche mit $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$ . . . . .	145
4.4	Ergebnisse von Vorversuchen mit $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$ . . . . .	145
4.5	Abscheidebedingungen im Cold-Wall Reaktor bis 700 °C mit $\text{Np}_4\text{Ti}$ . . . . .	146
4.6	Ergebnisse im Cold-Wall Reaktor bis 700 °C mit $\text{Np}_4\text{Ti}$ . . . . .	147
4.7	Abscheidebedingungen im Cold-Wall Reaktor bis 700 °C mit $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$ . . . . .	148
4.8	Ergebnisse im Cold-Wall Reaktor bis 700 °C mit $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$	149
4.9	Abscheidebedingungen im Cold-Wall Reaktor bis 700 °C mit $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$ . . . . .	150
4.10	Ergebnisse im Cold-Wall Reaktor bis 700 °C mit $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$ . . . . .	151
4.11	Abscheidebedingungen im Induktionsreaktor bis 1000 °C mit $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$ . . . . .	153
4.12	Ergebnisse im Induktionsreaktor bis 1000 °C mit $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$	153
4.13	Abscheidebedingungen im Induktionsreaktor bis 1000 °C mit $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$ . . . . .	155
4.14	Ergebnisse im Induktionsreaktor bis 1000 °C mit $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$ ohne Wasserstoff . . . . .	155
4.15	Ergebnisse im Induktionsreaktor bis 1000 °C mit $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$ mit Wasserstoff . . . . .	156
4.16	Abscheidebedingungen im Plasmareaktor mit $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$ . . . . .	159
4.17	Ergebnisse im Plasmareaktor mit $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$ . . . . .	159
4.18	Abscheidebedingungen für Abscheidungen mit $\text{Np}_4\text{Ti}$ zur NMR- Untersuchung der flüchtigen Produkte . . . . .	162

4.19 Abscheidebedingungen für Abscheidungen mit $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$ zur NMR-Untersuchung der flüchtigen Produkte . . . . .	162
4.20 Abscheidebedingungen für Abscheidungen mit $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$ zur NMR-Untersuchung der flüchtigen Produkte . . . . .	163

# Anhang A

## Publikationsliste

- Posterbeitrag auf der *Wöhlertagung für Anorganische Chemie*, Freiburg **2010**: „Development of new MOCVD-Precursors for TiC-and Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-Coatings“
- Posterbeitrag auf dem *JCF-Frühjahrssymposium*, Göttingen **2010**: „New MOCVD-Precursors for TiC-and Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-Coatings“



# Anhang B

## Lebenslauf

### Personalien

Name:	Marlene Münch
Geburtstag:	02. Januar 1985
Geburtsort:	Paderborn
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	ledig

### Werdegang

10/09-04/13	Anfertigung der Doktorarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Stephan Schulz (Anorganische Chemie, Universität Duisburg-Essen)
10/07-09/09	Chemiestudium mit der Fachrichtung Optoelektronik und Photonik, Universität Paderborn, Abschluss: Master of Science
10/04-09/07	Chemiestudium mit der Fachrichtung Chemie und Chemietechnik, Universität Paderborn, Abschluss: Bachelor of Science
1995-2004	Gymnasium St. Michael in Paderborn, Abschluss: Abitur

# Anhang C

## Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel  
selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und  
Hilfsmittel benutzt habe und dass die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form  
noch bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

Essen, im April 2013

.....  
(Unterschrift)

# Anhang D

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen danken, die mich bei der Entstehung dieser Arbeit unterstützt haben.

Herrn Prof. Dr. Stephan Schulz danke ich für die Stellung eines spannenden Themas und viele aufschlussreiche Gespräche.

Herrn Prof. Dr. Buck danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Dank gilt auch Markus für eine hilfreiche Kooperation während unserer Arbeiten.

Der Glasbläserei und der mechanischen Werkstatt sei für unzählbare Projekte gedankt, die sie für mich angefertigt haben.

Dank gilt meinen lieben Labor- und Bürokollegen, ohne deren Unterstützung alles nur halb so schön gewesen wäre, und ganz besonders denen, die diese Arbeit so fleißig Korrektur gelesen haben.

Ein Hoch auf das „Frühstücksquartett“!

Burkhard danke ich für die Unterstützung bei allen technischen Fragen und den täglichen „wunderschönen Guten Morgen“.

Meiner Familie, Andreas und Sandra bin ich für Hilfe und Unterstützung in allen Lebenslagen unglaublich dankbar und dass sie immer für mich da sind.